

Einfluss von Dispergierungsmethode und Rohmaterialaufreinigung auf die Beschaffenheit einwandiger Kohlenstoffnanorohrsuspensionen



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

vorgelegt von

Timo Hefner

aus Bad Mergentheim

Würzburg, 2014



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 Allgemeine Grundlagen	5
2.1 Kohlenstoffnanoröhren	5
2.1.1 Herstellung und Eigenschaften des CNT-Rohmaterials	7
2.1.1.1 HiPCO-Verfahren	9
2.1.1.2 CoMoCAT-Verfahren	10
2.1.1.3 Defekte in der Nanorohrstruktur	11
2.1.1.4 Aufreinigung von CNT-Rohmaterialien	13
2.1.2 Nomenklatur	16
2.1.3 Absorptions- und Photolumineszenzeigenschaften	19
2.1.3.1 Quenching der Nanorohrphotolumineszenz	24
2.2 Stabilität kolloidaler Systeme	28
2.2.1 Dispergierungsmittel	32
2.2.1.1 Tenside, Mizellen und Krafft-Temperatur	33
2.2.1.2 Perylenbisimide und Flüssigkristalle	34
3 Materialien, Geräte und Methoden	37
3.1 Chemikalien	37
3.1.1 Einwandige Kohlenstoffnanoröhren	37
3.1.2 Sonstige Chemikalien	37
3.2 Sonstige Materialien	38
3.3 Geräte	39
3.4 Methoden	40
3.4.1 Probenpräparation	40
3.4.1.1 Dispergierung durch Ultraschall	40
3.4.1.2 Dispergierung durch den Schermischer	42
3.4.1.3 Chirale Anreicherung durch Dichtegradientenultrazentrifuga- tion und Fraktionierung	44
3.4.1.4 Dialyse	47

3.4.1.5	Zentrifugenfiltration	48
3.4.1.6	Zentrifugation	48
3.4.1.7	Herstellung gelfreier Nanorohrfilme	49
3.4.1.8	Herstellung gelhaltiger Nanorohrfilme	50
3.4.2	Probenanalyse	51
3.4.2.1	Absorptionsspektroskopie	51
3.4.2.2	Photolumineszenzspektroskopie	52
3.4.2.3	Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie	53
3.4.2.4	Ortsaufgelöste Photolumineszenz	53
3.4.2.5	Rasterelektronenmikroskopie	57
3.4.2.6	Datenverarbeitung	57
4	Dispergierung von SWNT-Materialien durch Ultraschall und Schermischen	59
4.1	Aufgabenstellung	60
4.2	Kenntnisstand	61
4.2.1	Nanorohrentbündelung	61
4.2.2	Beschädigungen an Nanoröhren durch Ultraschall	63
4.2.2.1	Mechanismen zur Nanorohrkürzung durch Ultraschall	64
4.3	Vergleichsmessungen zwischen Beschallen und Schermischen sowie verschiedenen Nanorohrmaterialien	67
4.3.1	Durchführung	67
4.3.1.1	Vergleich zweier Statoren und Rotoren unterschiedlicher Größe	68
4.3.1.2	Zeitabhängige Vergleichsmessungen, Datennormierungen und Berechnung von Quantenausbeuten	68
4.3.1.3	Zeitunabhängige Vergleichsmessungen und Probenübersicht	71
4.3.1.4	Vergleichsmessung zweier HiPCO-Materialien	73
4.3.1.5	Probenherstellung zur Bestimmung der Röhrenbeschädigungen	74
4.3.2	Ergebnisse und Diskussion	79
4.3.2.1	Vergleich der Dispergierungseffizienzen	79
4.3.2.2	Bewertung der Dispergierungsgeschwindigkeiten	83
4.3.2.3	Diskussion der Entbündelungseffizienzen	84
4.3.2.4	Photolumineszenz-Quantenausbeuten und Röhrenqualität .	87
4.3.2.5	Vergleich der Röhrenbeschädigungen	91
4.4	Verbesserung der Schermischer-Dispergierungseffizienz	96
4.4.1	Einfluss der Viskosität des Mediums	96
4.4.2	Einfluss von Lufteinschlüssen	98
4.4.2.1	Abhängigkeit der Schaumbildung von Probenvolumen und Drehgeschwindigkeit	99
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	100

5	Dispergierung von SWNTs mit Perylenbisimid	105
5.1	Aufgabenstellung	106
5.2	Kenntnisstand	106
5.2.1	Orientierung von CNTs durch Einbettung in Flüssigkristalle	106
5.2.2	Bisher zur Dispergierung von CNTs verwendete Perylenbisimide	107
5.2.3	In dieser Arbeit verwendetes Perylenbisimid	109
5.2.4	Beschallung und Dialyse zur Herstellung von PBI-Nanorohrsuspensionen	110
5.2.5	Ausrichtung von Nanoröhren in PBI-Flüssigkristallfilmen	111
5.3	Ergebnisse und Diskussion	112
5.3.1	Probenpräparation	112
5.3.2	Konzentrationsabhängige Dispergierungsexperimente	113
5.3.3	Herstellung von PBI-Nanorohrfilmen durch Nutzung des Kaffeering-Effektes	115
5.3.4	Dispergierung von Nanoröhren mit CTAB durch Dialyse	116
5.3.5	Mischexperimente von CTAB-Nanorohrsuspensionen mit PBI	118
5.4	Zusammenfassung und Ausblick	121
6	Präparation nanorohrhaltiger Gelfilme	123
6.1	Aufgabenstellung	123
6.2	Ergebnisse und Diskussion	124
6.2.1	Herstellung von (6,5)-Gelfilmen	124
6.2.2	Herstellung von (6,5)/(6,4)-Gelfilmen	127
6.2.2.1	Entfernung von Iodixanol durch Dialyse	127
6.2.2.2	Aufkonzentration dialysierter Proben und Gelfilmherstellung	132
6.3	Zusammenfassung und Ausblick	134
7	Zusammenfassung	137
8	Summary	141
	Literaturverzeichnis	145
	Abbildungsverzeichnis	159
	Tabellenverzeichnis	163
	Danksagung	165

Abkürzungsverzeichnis

Abs	Absorption
AFM	Rasterkraftmikroskop, engl. atomic force microscope
BE	Beschallen
BS	Black Sand
BTZ	Tischzentrifugation, engl. benchtop centrifugation
CCD	ladungsgekoppeltes Bauelement, engl. charge-coupled device
CE	Zelluloseester, engl. cellulose ester
CMC	kritische Mizellenkonzentration, engl. critical micelle concentration
CNI	Carbon Nanotechnologies
CNTs	Kohlenstoffnanoröhren, engl. carbon nanotubes
CoMoCAT	Cobalt-Molybdän-Katalysator, engl. cobalt-molybdenum catalyst
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CVD	chemische Gasphasenabscheidung, engl. chemical vapor deposition
CW	Dauerstrich, engl. continuous wave
DGU	Dichtegradientenultrazentrifugation
DLCQ	diffusionslimitiertes Kontaktquenching, engl. diffusion limited contact quenching
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
DOC	Natriumdeoxycholat
DWNTs	Doppelwandige Kohlenstoffnanoröhren, engl. double-walled carbon nanotubes
FET	Feldeffekttransistor
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
FWHM	Halbwertsbreite, engl. full width at half maximum
HiPCO	Hochdruck Kohlenstoffmonoxid, engl. high-pressure carbon monoxide
HOMO	höchstes besetztes Orbital eines Moleküls, engl. highest occupied molecular orbital
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, engl. high performance liquid chromatography
IC	Innere Umwandlung, engl. internal conversion
IUPAC	Internationale Vereinigung für Reine und Angewandte Chemie, engl. International Union of Pure and Applied Chemistry

LUMO	niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls, engl. lowest unoccupied molecular orbital
LV	Laserverdampfung
MWCO	Molekulargewichtsabgrenzung, engl. molecular weight cut-off
MWNTs	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, engl. multi-walled carbon nanotubes
NA	numerische Apertur
NIR	nahes Infrarot
OD	Optische Dichte
PBI	Perylenbisimid
PECVD	Plasma-verbessertes CVD, engl. plasma-enhanced chemical vapor deposition
PL	Photolumineszenz
PLE	Photolumineszenz-Anregung, engl. photoluminescence excitation
ppm	millionster Teil, engl. parts per million
QY	Quantenausbeute, engl. quantum yield
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute, engl. rounds per minute
SC	Natriumcholat, engl. sodium cholate
SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonat, engl. sodium dodecylbenzenesulfonate
SDS	Natriumdodecylsulfat, engl. sodium dodecyl sulfate
SM	Schermischen
SWNTs	Einwandige Kohlenstoffnanoröhren, engl. single-walled carbon nanotubes
SWeNT	SouthWest Nano Technologies
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
UB	Ultraschallbad
UD	Ultraschalldesintegrator
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar, engl. visible

1 Einleitung

Der Kohlenstoff ist eines der wichtigsten auf der Erde vorkommenden Elemente, obwohl er in der Häufigkeitsskala mit etwa 180 ppm noch zum Beispiel hinter Barium und Schwefel nur an 17. Stelle steht. Silizium, das höhere Homologe, kommt ca. 1300 mal häufiger vor. Der Kohlenstoff ist jedoch für den Aufbau aller organischen Materialien essenziell, was er seiner Eigenschaft verdankt sowohl mit elektropositiveren als auch mit elektronegativeren Bindungspartnern stabile Substanzen bilden zu können. Zudem existieren viele allotrope Modifikationen des Kohlenstoffs. Diese unterscheiden sich bei gleicher chemischer Zusammensetzung sehr stark in ihrer kristallinen Struktur, weshalb sie teilweise völlig gegensätzliche Eigenschaften besitzen. Diese vielfältigen Strukturen und Eigenschaften begründen auch die Tatsache, dass das Element Kohlenstoff noch heute Bestandteil intensiver Forschung ist.^[1] Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) sind nach Graphit, Diamant und den Fullerenen die vierte bekannte allotrope Modifikation des Kohlenstoffs. Sumio Iijima erregte 1991 durch eine Veröffentlichung in der Fachzeitschrift „Nature“ erstmals weltweites Interesse an dieser Form des Kohlenstoffs.^[2-4] Den strukturellen Aufbau kann man sich formal als das „Aufrollen“ einer Graphenschicht vorstellen, wobei die Eigenschaften der entstehenden Röhre maßgeblich von der „Aufroll-Richtung“ beeinflusst werden. Zudem variiert der Röhrendurchmesser in einem Bereich von unter einem Nanometer bis ca. 50 Nanometer, was zu einer Vielzahl von Röhrenarten mit verschiedenen Eigenschaften führt.^[2]

Die heute von vielen Arbeitsgruppen weltweit durchgeführte Grundlagenforschung in diesem noch relativ neuen Forschungsbiet soll dazu beitragen, die komplexen Systeme, welche sich aus den Eigenschaften ergeben, zu verstehen und für zahlreiche denkbare Anwendungsmöglichkeiten nutzbar zu machen. Im Bereich der Kompositmaterialien kann die hohe Zugfestigkeit von Kohlenstoffnanoröhren beispielsweise dazu genutzt werden mechanisch verstärkte Polymerkomposite herzustellen. Eine Herausforderung hierbei ist, die CNTs gleichförmig in der Polymermatrix zu verteilen, da diese aufgrund von van-der-Waals-Wechselwirkungen große Bündel bilden können, welche wiederum die Zugfestigkeit der Komposite beeinträchtigen. Dieses Beispiel zeigt, dass die Vorgehensweise bei der Probenpräparation eine entscheidende Bedeutung für die Herstellung von Proben mit bestimmten Eigenschaften haben kann. In diesem Fall müssen die verwendeten Röhren erst aufgetrennt und beim anschließenden Einbetten in die Polymermatrix räumlich auch weiterhin voneinander getrennt bleiben, um eine erneute Aggregation, also die Zusammenlagerung einzelner Röhren, zu verhindern.^[2,5]

Eine weitere interessante Eigenschaft von CNTs besteht in der guten elektrischen Leitfähigkeit. Diese ist wesentlich höher als in Metalldrähten aus Kupfer und Silber, was sie für verschiedene Anwendungen in der Elektronik interessant macht. So gelang zum Beispiel 1998 die Herstellung von Feldeffekttransistoren (FET) aus halbleitenden CNTs.^[6] Da jedoch bei der Herstellung der Nanoröhren immer ein Gemisch aus halbleitenden und metallischen Röhren entsteht, müssen letztere für die Produktion von FETs erst entfernt werden. Bei solchen oder ähnlichen Anwendungen ist es außerdem besonders wichtig, dass die Röhrenstruktur möglichst unbeschädigt bleibt, was wiederum hohe Ansprüche an die Probenpräparation stellt.^[2,6] Neben diesen technischen Anwendungen besteht auch ein zunehmendes Interesse von Seiten der Biomedizin. Die Photolumineszenzeigenschaften (PL) im nah-infraroten Bereich finden Verwendung in der zellbiologischen Spektroskopie, während die nanoskalige Größe und die gute Funktionalisierbarkeit der Oberfläche unter anderem das Potenzial für den Wirkstofftransport (Drug-Delivery-System) in Säugerzellen bietet. Die Funktionalisierung mit geladenen Molekülgruppen ermöglicht ebenso wie die Nutzung von verschiedenen, nichtkovalent auf den Röhren gebundenen Dispergierungsmitteln, die Wasserlöslichkeit der hydrophoben Nanoröhren.^[2,7,8]

Die genannten Beispiele zeigen, wie vielfältig die Anwendungsmöglichkeiten von CNTs sind, jedoch auch, dass sich daraus bei der Realisierung ebenso viele Herausforderungen ergeben. Zudem wird ersichtlich, dass die Probenpräparation hierbei eine sehr wichtige Rolle spielt. Die vorliegende Arbeit soll demnach dazu beitragen, einige der vielen noch vorhandenen Fragestellungen der Kohlenstoffnanorohrforschung, mit dem Hauptaugenmerk auf dem Bereich der Probenpräparation, zu klären.

Wie oben bereits erwähnt, können Nanoröhren große Aggregate bilden. Um Nanorohrsuspensionen mit einzelnen Röhren zu erhalten, müssen diese in Anwesenheit von einem Dispergierungsmittel aufgetrennt werden. Da van-der-Waals-Kräfte zwischen den Röhren überwunden werden müssen, sind dafür außerdem Methoden wie die zur Dispergierung bereits etablierte Ultraschallbehandlung notwendig.^[9] Da während des Prozesses eine hohe Energiemenge an das Medium abgegeben wird, führt dies allerdings nicht nur zur Entbündelung, sondern auch zur Beschädigung der Nanoröhren. Wie bereits erwähnt, ist jedoch für manche Anwendungen eine möglichst unbeschädigte Röhre von Vorteil. Deshalb wurde in der vorliegenden Dissertation das Schermischen als alternative Entbündelungsmethode mit der des Beschallens verglichen. Aufgrund der sehr viel niedrigeren Energie beim Schermischen kommt es seltener zu Beschädigungen an den Röhren. Allerdings ist dadurch auch die Dispergierung weniger effektiv.^[10-12]

Eine ebenso große Rolle spielt auch die Wahl des Probenmaterials. Neben unterschiedlichen Herstellungsverfahren gibt es auch die Möglichkeit der Aufreinigung des Materials nach der Herstellung. Hierbei kann ein Großteil der vorhandenen Verunreinigungen wie z.B. amor-

pher Kohlenstoff oder Katalysatorpartikel entfernt werden. Allerdings treten während des Aufreinigungsprozesses wiederum Beschädigungen an den Röhren auf.^[1] Hieraus ergibt sich die Fragestellung, welchen Einfluss Beschallen und Schermischen bei unterschiedlichen Materialien auf Dispergierung, Entbündelung oder Röhrenqualität haben und zudem in welchem Ausmaß die Aufreinigung eines Rohmaterials diese Eigenschaften beeinflussen kann.

Die hydrophoben Nanoröhren müssen jedoch nicht nur entbündelt, sondern in der flüssigen Dispersion auch stabilisiert werden. Sollen die elektronischen Eigenschaften untersucht werden, kommt die oben erwähnte kovalente Funktionalisierung mit geladenen Molekülgruppen allerdings nicht in Frage, da sie zur tetraedrisch koordinierten sp^3 -Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffatome führt. Dadurch wird die elektronische Bandstruktur metallischer oder halbleitender Nanoröhren zerstört, was sie zu nichtleitenden Materialien macht. Statt einer Funktionalisierung dienen beispielsweise Tenside als Dispergierungsmittel. Diese sind ausschließlich nichtkovalent an die Röhren gebunden, beeinflussen aber unter anderem trotzdem noch immer die elektronischen Eigenschaften. Deshalb können je nach Art der Anwendung verschiedene Dispergierungsmittel von Vorteil sein.^[13-15] Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Dispergierung von CNTs mit einem kationischen Perylenbisimid (PBI) untersucht.

Eine interessante Eigenschaft von Perylenbisimiden ist die Bildung von flüssigkristallinen Phasen bei hohen Molekülkonzentrationen.^[16] Die Einbettung von Nanoröhren in ein Triphenylenderivat mit denselben flüssigkristallinen Eigenschaften zeigte, dass die Röhren in diesen Phasen ausgerichtet werden können, was unter anderem zu einer anisotropen elektrischen Leitfähigkeit des Materials führt.^[17] Daraus ergibt sich die Fragestellung, ob dies auch mit dem verwendeten PBI möglich ist.

Kohlenstoffnanoröhren können jedoch nicht nur in flüssigen Suspensionen untersucht werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Herstellung von Gelfilmen. Diese haben den Vorteil, dass sie wesentlich stabiler gegenüber Aggregationen sind als die Suspensionen. Die Einbettung in das Gel verhindert eine Aggregation, was die Untersuchung der Proben über einen wesentlich längeren Zeitraum ermöglicht. Außerdem können manche Messungen nur durch Herstellung von Gelfilmen überhaupt durchgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden Gelfilme mit halbleitenden (6,5)-Röhren, sowie einem Gemisch aus (6,5)- und halbleitenden (6,4)-Röhren hergestellt. Diese Proben erlauben beispielsweise die Untersuchung einer möglichen Energieübertragung zwischen unterschiedlichen Röhrenarten.^[18]

Die Arbeit ist demnach wie folgt strukturiert: Im folgenden Kapitel 2 werden die für das Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen erläutert. Kapitel 3 befasst sich mit den verwendeten Materialien, Geräten und Methoden, wobei auch eine eigens entwickelte Methode zur ortsaufgelösten Photolumineszenzmessung in einem Zentrifugenröhrchen erläutert wird. In Kapitel 4 werden die Vergleichsmessungen zwischen Beschallen und Schermischen an drei

verschiedenen SWNT-Rohmaterialien, sowie Messungen zur Verbesserung der Schermischer-Dispergierungseffizienz beschrieben. Daraufhin folgen die Dispergierung von CNTs mit PBI in Kapitel 5 und die Gelfilmpräparation mit Suspensionen aus (6,5)- und (6,4)-Röhren in Kapitel 6. Zuletzt werden in Kapitel 7 und 8 die Ergebnisse noch einmal zusammengefasst.

2 Allgemeine Grundlagen

Die Dispergierung von verschiedenen Kohlenstoffnanorohrmaterialien mit unterschiedlichen Dispergierungsmitteln ist von zentraler Bedeutung für die vorliegende Dissertation. Das folgende erste Unterkapitel behandelt die dazugehörigen Grundlagen über Kohlenstoffnanoröhren. Zunächst werden die Methoden der Nanorohrsynthese vorgestellt, wobei die Schwerpunkte bei der Beschreibung von Herstellung und Eigenschaften der verwendeten Rohmaterialien liegen. Daraufhin folgt eine Einführung in die Nomenklatur sowie die Photolumineszenzeigenschaften von CNTs. Letzteres ist für die Bewertung der Probenqualität von großer Bedeutung, was in Unterkapitel 2.1.3.1 erläutert wird.

Das zweite Unterkapitel behandelt die Stabilität kolloidaler Systeme, welche mit der sogenannten DLVO-Theorie erklärt werden kann. Anschließend werden die verwendeten Dispergierungsmittel, Tenside und Perylenbisimid, beschrieben.

2.1 Kohlenstoffnanoröhren

Unter den vielen Erscheinungsformen des Kohlenstoffs sind die in der Natur vorkommenden allotropen Kohlenstoffmodifikationen Diamant und Graphit bei weitem die bekanntesten. Andere Modifikationen wie Fullerene oder Nanoröhren können auf einen dieser beiden Grundtypen zurückgeführt werden. Der Diamant besitzt aufgrund seines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffs mit vier σ -Bindungen zu den Nachbaratomen eine tetraedrische, dreidimensionale Struktur, während Graphit, der durch sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff lediglich drei σ -Bindungen zu den Nachbaratomen besitzt, zweidimensionale Schichten aus Sechsringen ausbildet. Im Graphit nehmen nur drei von vier Valenzelektronen an der Hybridisierung teil. Das vierte befindet sich im senkrecht zu den drei σ -Bindungen orientierten p_z -Orbital, welches zusammen mit den anderen π -Elektronen eine delokalisierte π -Wolke ausbildet. Die Elektronen sind mobil und beispielsweise für die anisotrope elektrische Leitfähigkeit verantwortlich. Dies ist auch für die Eigenschaften von Nanoröhren von Bedeutung.

Die unterschiedlichen, stabilen Hybridisierungen werden durch die energetisch sehr naheliegenden 2s- und 2p-Orbitale des Kohlenstoffatoms ermöglicht. Das 2s-Orbital kann wahlweise mit einem, zwei oder drei 2p-Orbitalen mischen, wodurch entsprechend lineare Ketten (sp), zweidimensionale Schichten (sp^2) oder dreidimensionale Netzwerke (sp^3) entstehen. Sowohl Fullerene als auch Nanoröhren können auf Graphen, eine einzelne Graphitschicht, zurückge-

führt werden (Abb. 2.1 zeigt jeweils ein Beispiel des entsprechenden Materials). Abhängig vom Durchmesser bzw. der sich daraus ergebenden Krümmung der Graphenlagen, besitzen Fullerene und Nanoröhren im Gegensatz zu Graphen jedoch einen geringen Anteil an sp^3 -Hybridisierung, was die Bindungswinkel in Richtung Tetraederwinkel verändert. Bei Nanoröhren ist die Krümmung allerdings im Gegensatz zu drei Dimensionen bei Fullerenen auf zwei Dimensionen beschränkt, was bei gleichem Durchmesser in einem geringer gespannten System resultiert. Außerdem sind aufgrund der zylindrischen Form mit Ausnahme von durch Kappen geschlossenen Röhren ausschließlich Sechsringe notwendig, wohingegen Fullerene aus Fünf- und Sechsringen bestehen (z.B. C_{60} aus zwölf Fünf- und zwanzig Sechsringen).^[1]

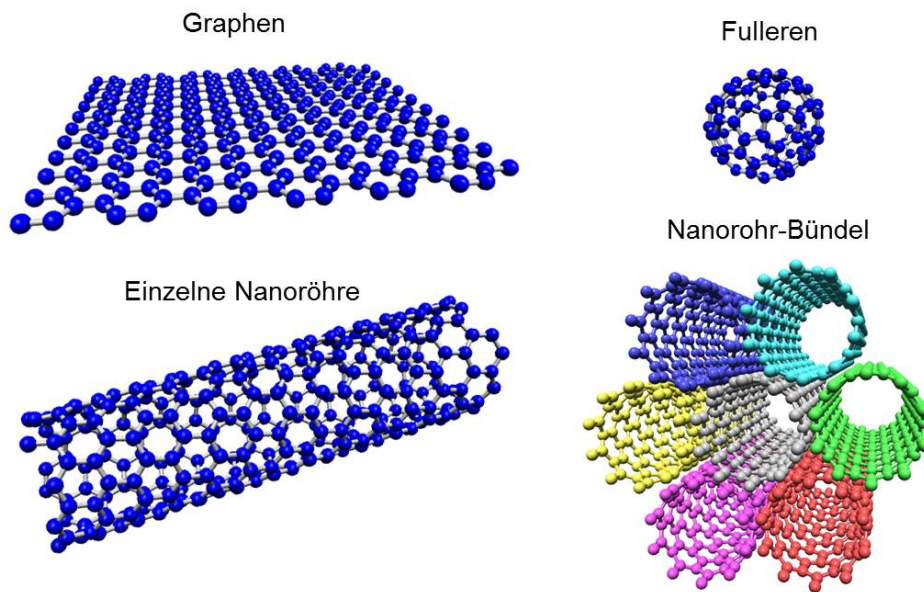


Abb. 2.1: Kugel-Stab-Darstellung einer Graphenschicht sowie den daraus abgeleiteten Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren.

Eine bereits in der Einleitung erwähnte Neigung von CNTs ist die Bildung von Bündeln, welche genau wie die einzelnen Graphenlagen in Graphit von Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Dies ist für alle Kapitel der vorliegenden Arbeit von Bedeutung, da unter anderem die elektronischen Eigenschaften durch die Bündelung beeinflusst werden. Abb. 2.1 zeigt ein Bündel aus sieben Röhren, in welchem die in der Mitte liegende, grau eingefärbte Röhre eine andere Umgebung besitzt als die sechs sie umgebenden Röhren. Die sich daraus ergebenden Auswirkungen, nochmals verstärkt durch unterschiedlich lange Röhren in den Bündeln, werden an den entsprechenden Stellen der Arbeit diskutiert.^[19]

2.1.1 Herstellung und Eigenschaften des CNT-Rohmaterials

Neben der in Abb 2.1 gezeigten einwandigen (SWNTs), gibt es auch mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWNTs). Sie bestehen aus bis zu mehr als 50 ineinander geschobenen Röhren.^[1] Für die vorliegende Dissertation wurden ausschließlich SWNTs verwendet, weshalb das Hauptaugenmerk der in diesem Kapitel beschriebenen Produktionsverfahren bei der Herstellung von SWNTs liegt.

Im Gegensatz zu Graphit, Diamant und einigen Fullerenen kommen CNTs praktisch nicht in der Natur vor.^[1] Für die künstliche Herstellung stehen mittlerweile viele verschiedene Techniken zur Verfügung. Die drei wichtigsten sind das Lichtbogenverfahren, die Laserverdampfung und verschiedene Methoden der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD; engl. chemical vapor deposition). Die gezielte Herstellung von SWNTs oder MWNTs ist abhängig von Parametern wie z.B. Kohlenstoffquelle oder Katalysator mit all diesen Verfahren möglich, jedoch haben sie verschiedene Vor- und Nachteile in Bezug auf die Effizienz für die industrielle Massenproduktion (was für die vorliegende Arbeit allerdings nicht von Bedeutung ist), die Probenreinheit, sowie Länge, Qualität, Durchmesser und Chiralität der Röhren.^[2,20,21]

Für manche Anwendungen oder eben auch die Untersuchung bestimmter Eigenschaften sind beispielsweise reine metallische Röhren oder halbleitende Röhren mit einer bestimmten Bandlücke notwendig. Diese wird durch die beiden zuletzt erwähnten Eigenschaften Durchmesser und Chiralität bestimmt, was jedoch bei der Herstellung am schwersten zu kontrollieren ist. Die meisten bisher hergestellten CNT-Materialien weisen eine mehr oder weniger große Durchmesser- und Chiralitätsverteilung auf, weshalb der Zugang zu bestimmten Röhren meist nur durch eine Auftrennung nach der Herstellung ermöglicht wird.^[21,22] Die hierfür in dieser Arbeit verwendeten Methoden werden in Kapitel 3.4.1.3 beschrieben.

Ähnliches gilt für die Länge des Röhrenrohmaterials. Da auch immer abhängig von der verwendeten Herstellungsmethode eine gewisse Längenverteilung vorliegt, muss zur Verbesserung der Längenhomogenität eine Auftrennung durchgeführt werden. Auch hierfür stehen mehrere Methoden zur Verfügung.^[20,23,24] Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde allerdings keine Längenauftrennung durchgeführt. Stattdessen dient die Länge der Röhren zusammen mit der Röhrenqualität, welche von der Anzahl an Defekten auf der Röhrenstruktur abhängt, als Bewertungskriterium für die Gesamtqualität der jeweils untersuchten Probe.^[25,26] Dies wird in den Unterkapiteln 2.1.1.4 sowie 2.1.3.1 noch genauer diskutiert.

Die Reinheit des Rohmaterials wird durch die zusätzlich zum gewünschten Probenmaterial vorhandenen Verunreinigungen bestimmt und hängt auch von der verwendeten Herstellungsmethode ab. Die Methoden zur Abtrennung dieser Verunreinigungen werden ebenfalls in Kapitel 2.1.1.4 erläutert.^[1,21]

Das Lichtbogenverfahren und die Laserverdampfung waren die ersten Methoden, die eine Synthese von SWNTs im Gramm-Maßstab ermöglichten.^[21,27] Beide Methoden nutzen hierfür die Kondensation von heißen, gasförmigen Kohlenstoffatomen, welche zuvor durch Verdampfung von festem Kohlenstoff erzeugt wurden. Beim Lichtbogenverfahren wird dies mit einem durch hohe Spannung generierten Lichtbogen zwischen zwei Graphitstäben und beim Laserverdampfen durch Beschuss von Graphit mit einem Laser bei 1200 °C erreicht. Für die Herstellung von SWNTs ist bei beiden Methoden zusätzlich eine Dotierung des Graphitmaterials mit Metallkatalysatorpartikeln notwendig.^[28] Der Durchmesser liegt für beide Methoden im Bereich von 1.5 nm mit einer Länge zwischen 100 und 1000 nm.^[20] Die Nachteile liegen beim Lichtbogenverfahren in der relativ niedrigen Reinheit und beim Laserverdampfen in sehr geringen Produktionsraten. Auch die benötigte Ausrüstung sowie ein sehr hoher Energieverbrauch verringern die Wirtschaftlichkeit beider Methoden, weshalb vor allem unterschiedliche CVD-Verfahren für die industrielle Produktion von CNTs eingesetzt werden.^[2,21]

Die CVD-Methoden nutzen die Spaltung von gasförmigen oder leicht flüchtigen kohlenstoffhaltigen Edukten für die CNT-Synthese. Auch hier werden Metallkatalysatorpartikel verwendet, da sie wiederum eine katalytische Funktion erfüllen und zudem als Ausgangspunkt für den Beginn des CNT-Wachstums dienen. Abb. 2.2 zeigt den schematischen Aufbau einer horizontalen CVD-Anlage, wie sie in der Laborsynthese verwendet wird. In einem über 500 °C heißen Quarzrohr wird ein Trägermaterial zusammen mit dem Katalysator (Fe, Ni, Co oder Mo) vorgelegt und anschließend mit dem kohlenstoffhaltigen Gas zur Reaktion gebracht. Alternativ kann auch bei der sogenannten „Floating Catalyst“ Methode mit einem vertikal ausgerichteten Aufbau eine gasförmige Katalysatorvorstufe zusammen mit dem Kohlenstofflieferant in den Reaktor gespritzt werden, was sich besonders für die großtechnische Herstellung eignet.^[2,21] Als Kohlenstofflieferant werden relativ günstige Edukte wie beispielsweise Methan, Kohlenstoffmonoxid, Ethanol, Ethin oder Ethen verwendet. Durch die hohen Reaktionstemperaturen ist die Auswahl allerdings begrenzt, da nur Moleküle in Frage kommen, die bei Temperaturen zwischen 500 und 1000 °C keiner Selbstzersetzung unterliegen.^[1,21]

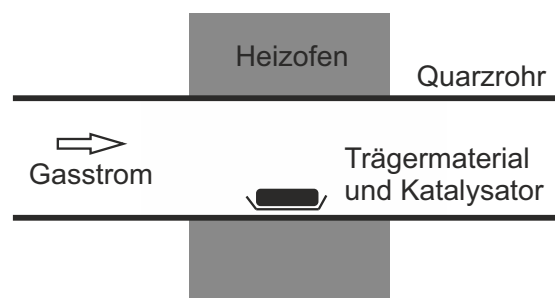


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau einer CVD-Anlage. Gezeichnet nach Brand *et al.*^[2]

Der Durchmesser des Röhrenmaterials liegt im Bereich zwischen 0.6 und 2.0 nm, die Länge im Bereich von weniger als 100 nm bis zu mehreren Zentimetern. Sowohl Durchmesser als auch Länge hängen von der gewählten Herstellungsmethode sowie dem verwendeten Katalysator und den Herstellungsbedingungen ab und sind dadurch im Vergleich zu Lichtbogenverfahren und Laserverdampfen in einem wesentlich größeren Bereich verfügbar.^[20,29]

Unter den bisher zur CNT-Herstellung entwickelten CVD-Methoden werden das HiPCO- und das CoMoCAT-Verfahren am häufigsten eingesetzt.^[21] In dieser Dissertation wurden von beiden Verfahren jeweils ein nach der Herstellung aufgereinigtes und ein nicht aufgereinigtes Material verwendet. Deshalb werden in den nächsten Abschnitten die Prinzipien der Röhrensynthese, die Eigenschaften der hergestellten CNT-Materialien sowie die Aufreinigung von CNT-Rohmaterialien noch etwas genauer beschrieben.

2.1.1.1 HiPCO-Verfahren

HiPCO steht für „high pressure carbon monoxide“ und deutet einen wesentlichen Aspekt des von der Smalley-Gruppe an der Rice Universität entwickelten Verfahrens an.^[1,21] Der für die CNTs benötigte Kohlenstoff wird in einem Hochdruckprozess (30 atm) bei Temperaturen von 900-1100 °C durch eine Disproportionierung von Kohlenstoffmonoxid nach der Boudouard-Reaktion erzeugt:



Wie Gleichung (2.1) zeigt, wird das Gleichgewicht der Reaktion aufgrund des größeren Gasvolumens der Edukte bei hohem Druck auf die Produktseite verschoben. Allerdings läuft die Reaktion trotzdem erst bei höheren Temperaturen mit einer für die Massenproduktion sinnvollen Geschwindigkeit ab. Die Reaktion wird in der Gasphase auf der Oberfläche von Eisenpartikeln katalysiert, welche zudem wie schon erwähnt als Startpunkt für die Röhrensynthese dienen. Die Eisenpartikel wiederum werden im Reaktor *in situ* durch thermische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erzeugt, welches zusammen mit CO in den Reaktor geleitet wird. Ein Problem hierbei ist, dass für die Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nur eine Temperatur von 250 °C benötigt wird. Deshalb hat die Geschwindigkeit, mit der das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Temperatur erhitzt wird, einen entscheidenden Einfluss auf Menge und Qualität der produzierten SWNTs. Wird beispielsweise zu langsam erhitzt, entstehen sehr große Eisencluster mit denen kein Röhrenwachstum mehr möglich ist. Indem das Gemisch jedoch unter Luft- oder Wasserkühlung direkt in den Reaktor gespritzt und dort von einem vorgeheizten CO-Gasstrom gekreuzt wird, kann ein sehr schnelles Aufheizen erreicht werden, was wiederum die Bildung von Nanoröhren begünstigt. Zudem haben auch Temperatur, Druck und Konzentration von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ einen Einfluss auf den Prozess. Nach der Reaktion werden SWNTs und Eisenpartikel durch einen heißen, kompakten Gasstrom aus dem Reaktor getragen und in einem Produktbehälter aufgefangen. Im Produktrohmaterial wurden C:Fe

Stoffmengenverhältnisse zwischen 5:1 und 10:1 beobachtet, was einem Kohlenstoffanteil von 52-68 m% und dementsprechend einem Eisenanteil von 48-32 m% entspricht.^[1,30,31]

Die in dieser Arbeit verwendeten HiPCO-Materialien, ein aufgereinigtes (pure) und ein nicht aufgereinigtes (raw), stammen von der Firma Unidym (ehemals Carbon Nanotechnologies Inc.). Bei dem aufgereinigten Material wurde ein Großteil der Eisenkatalysatorpartikel entfernt (Erklärung der Aufreinigungsverfahren erfolgt in Kap. 2.1.1.4). Das Material hat einen durchschnittlichen Durchmesser von 0.93 nm und weist keine Chiralitätsselektivität auf. Der kleinst mögliche Durchmesser liegt bei 0.7 nm und wird vom CO-Druck beeinflusst. Je höher der Druck, desto kleiner der durchschnittliche Röhrendurchmesser. Der Grund hierfür ist, dass ein hoher CO-Druck zu einer schnelleren CO-Disproportionierung führt, was wiederum schneller viel Kohlenstoff an noch sehr kleinen Eisenpartikeln zur Verfügung stellt.^[30,32,33] TEM-Bilder zeigen, dass das Material hauptsächlich in Bündeln vorliegt und eine Röhrenlänge von ca. 1000 nm hat, was im mittleren Längenbereich liegt. Die TEM-Bilder zeigen außerdem, dass das Rohmaterial größtenteils frei von amorphem Kohlenstoff ist.^[30] Der genaue Anteil an amorphem Kohlenstoff und dementsprechend auch der Röhrenanteil, sowie die Röhrenqualität im Vergleich zu anderen Herstellungsmethoden, ist allerdings nicht bekannt.

2.1.1.2 CoMoCAT-Verfahren

Wird ein bimetallischer Cobalt-Molybdän/Siliziumdioxid-Katalysator zusammen mit Kohlenstoffmonoxid als Kohlenstoffquelle eingesetzt, spricht man vom sogenannten CoMoCAT-Verfahren (engl. cobalt-molybdenum catalyst). Es wurde von der Resasco-Gruppe an der Universität von Oklahoma entwickelt.^[21,34] Durch Einsatz von 2 m% Gesamtmetallanteil mit einem Co:Mo-Molaritätsverhältnis von 1:3, entsprechend 98 m% Siliziumdioxid-Trägermaterial, einer Reaktionstemperatur von 750 °C und einem CO-Druck von 5 atm gelang ein wichtiger Schritt in Richtung chiralitätsselektiver Synthese von Kohlenstoffnanoröhren. Die beiden Röhrentypen (6,5) und (7,5) (eine Erklärung der Nomenklatur erfolgt in Kapitel 2.1.2) waren mit einem Anteil von mehr als 50 % unter den halbleitenden Röhren die dominierenden Spezies der hergestellten Probe. Die Chiralitätsselektivität ist somit wesentlich höher als beim HiPCO-Verfahren. Sehr wichtig für die selektive Herstellung ist hierbei vor allem der Einsatz des Gemisches aus zwei Metallen als Katalysator, sowie das Molaritätsverhältnis der beiden Metalle. Wird beispielsweise Cobalt allein verwendet, entstehen hauptsächlich graphitischer Kohlenstoff und MWNTs. Beträgt das Co:Mo-Verhältnis 2:1, entsteht neben chiral sehr unselektiven SWNTs auch ein hoher Anteil an MWNTs.^[33,34] Die Herstellung wurde zudem nicht mit einem bis dahin verwendeten horizontalen Aufbau, sondern mit einem vertikal ausgerichteten, sogenannten „fluidized-bed CVD reactor“ durchgeführt. Mit diesem können sehr große Mengen an SWNTs hergestellt werden, jedoch bleibt das erhaltene Produkt auch immer mit Katalysator und Trägermaterial gemischt, weshalb

nach der Synthese eine Aufreinigung durchgeführt werden muss.^[21,33]

Außer der Wahl des richtigen Katalysatorgemisches wird die Chiralitätsselektive Synthese noch von vielen weiteren Parametern beeinflusst. Es konnte auch eine deutliche Abhängigkeit von Temperatur, Kohlenstoffquelle und Trägermaterial nachgewiesen werden.^[35] Durch Optimierung des Herstellungsprozesses konnte in dem heute bei der Firma SouthWest Nano Technologies kommerziell erhältlichen und für diese Arbeit verwendeten SG 65-Material der Anteil an (6,5)-Röhren auf über 50 % erhöht werden. Das nicht kommerziell erhältliche Rohmaterial vor der Aufreinigung wird „Black Sand“ genannt. Es enthält neben dem Katalysator noch das gesamte Trägermaterial und hat dementsprechend einen sehr niedrigen Kohlenstoffanteil. Über den Anteil an amorphem Kohlenstoff ist bei diesem Material nichts bekannt.^[33] Die Länge der vorwiegend als Bündel vorliegenden Röhren liegt mit durchschnittlich 900 nm genau wie beim HiPCO-Material im mittleren Längenbereich, der Kohlenstoffanteil beim SG 65-Material bei über 90 %, wovon 80 % als SWNTs vorliegen.^[36] Der durchschnittliche Röhrendurchmesser liegt mit 0.81 nm deutlich unter dem des HiPCO-Materials, wobei die am meisten vorkommende (6,5)-Röhre einen Durchmesser von 0.757 nm hat.^[33,37] Ein Nachteil des Materials ist die im Vergleich zu mit Lichtbogenverfahren und Laserverdampfung hergestellten Röhren hohe Anzahl an Defekten auf der Röhrenstruktur.^[34]

2.1.1.3 Defekte in der Nanorohrstruktur

Bei den in der Nanorohrstruktur vorhandenen Defekten ist es für den Diskussionsteil der vorliegenden Arbeit wichtig zu unterscheiden, ob sie sich schon direkt nach der Herstellung auf den Röhren befinden oder erst hinterher durch die Aufreinigung des Rohmaterials bzw. durch die für das Entbündeln notwendige Ultraschall- oder Schermischer-Behandlung eingeführt werden. Da die für die Aufreinigung verwendeten Reagenzien die Röhren an schon vorhandenen Defekten angreifen, gewinnt die Herstellung von möglichst defektfreien Röhren zusätzlich an Bedeutung.^[1] Bisherigen Beobachtungen zufolge toleriert eine Nanoröhre nur eine begrenzte Anzahl an Defekten, ohne dass die makroskopische Probe ihre besonderen elektronischen und mechanischen Eigenschaften verliert.^[38]

Abb. 2.3 zeigt die schematische Darstellung von zwei typischen Defekten die in der Nanorohrstruktur auftreten können. Der Defekt auf der linken Seite wird Stone-Wales-Defekt genannt. Hierbei entstehen durch die mit Pfeilen gekennzeichnete Verschiebung der beiden rot dargestellten Kohlenstoffatome aus vier Sechsringen der perfekten Röhrenstruktur zwei Fünf- und zwei Siebenringe. Die durch diese Umwandlung entstehende Verzerrung der Röhrenstruktur betrifft auch die den Defekt umgebenden Sechsringe und führt zu einem Knick in der Röhre.^[28,38,39] Auch die Reaktivität einzelner Kohlenstoffatome wird hierbei verändert. Berechnungen haben ergeben, dass Atome, die in der Mitte von Fünf-, Sechs- und Siebenringen liegen (grau markiert) eine erhöhte, und Atome zwischen einem Fünf- und

zwei Siebenringen (rot markiert) eine erniedrigte Reaktivität im Vergleich zu Atomen in der normalen Struktur zeigen. Durch die erhöhte Reaktivität einiger C-Atome können wiederum leichter noch weitere andere Defekte eingeführt werden.^[39,40]

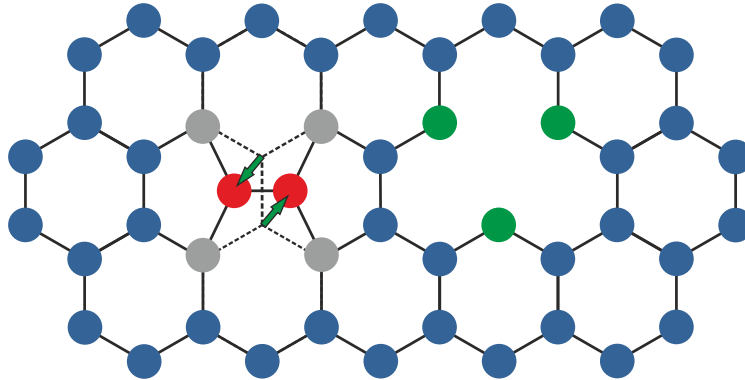


Abb. 2.3: Defekte in der Nanoröhrenstruktur. Links: Stone-Wales-Defekt. Rechts: Defekt durch fehlendes C-Atom. Gezeichnet nach Kim *et al.* und Thostenson *et al.*^[28,41]

Ein weiterer Defekt ist das Fehlen von einzelnen Kohlenstoffatomen (Abb. 2.3 rechts), was eine Lücke in der Röhrenstruktur und eine Veränderung der hier grün markierten sp^2 -Kohlenstoffatome zur Folge hat. Diese nicht abgesättigten Bindungsstellen werden „dangling bonds“ genannt. Die notwendige Absättigung kann durch verschiedene funktionelle Gruppen R erfolgen. Das Aufbrechen des C-Gerüsts ist auch mit den oft zur Aufreinigung verwendeten oxidativen Methoden möglich (diese werden im nächsten Unterkapitel noch näher erläutert), wodurch R dann Carboxylat-Endgruppen (COOH) besitzt. Diese sind auch bei offenen Röhrenenden zweifelsfrei nachgewiesen.^[38] Außerdem werden für R weitere Endgruppen wie NO_2 , OH, H oder =O vermutet.

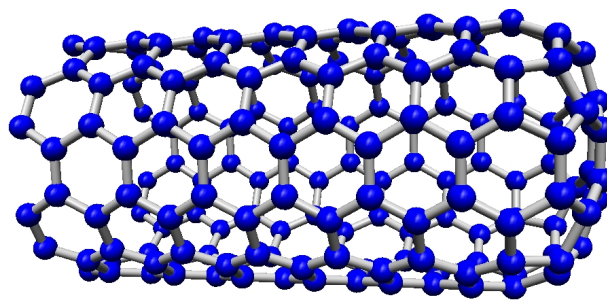


Abb. 2.4: (6,6)-Nanoröhre mit einem offenen und einem durch eine Kappe verschlossenen Ende.

Neben der Absättigung der „dangling bonds“ durch funktionelle Gruppen gibt es bei den Röhrenenden noch die Möglichkeit, dass diese mit einer Kappe verschlossen sein können. Vollständig intakte Endkappen wurden allerdings bis jetzt nicht nachgewiesen. Abb. 2.4 zeigt ein Beispiel einer (6,6)-Röhre mit einem offenen und einem geschlossenen Ende. Es ist zu

erkennen, dass für das Verschließen der Röhre durch eine Kappe Fünfringe notwendig sind. Im Rohmaterial sind offene Röhrenden häufig durch Katalysatorpartikel verschlossen.^[1,38,41] Besitzt ein einzelnes C-Atom in der Nanorohrstruktur eine sp^3 - anstatt einer sp^2 -Hybridisierung, so handelt es sich um einen sogenannten sp^3 -Defekt. Die in diesem Fall zusätzliche vierte Bindung trägt wiederum verschiedene Endgruppen (-H, -OH). An der entsprechenden Defektstelle steht durch die veränderte Hybridisierung auch kein freies π -Elektron mehr zur Verfügung, was an dieser Stelle zu einer Unterbrechung der π -Wolke und bei einer entsprechend hohen Anzahl solcher Defekte wie schon erwähnt zu Eigenschaftsveränderungen führt.^[38]

2.1.1.4 Aufreinigung von CNT-Rohmaterialien

Die CNT-Rohmaterialien können je nach verwendeter Herstellungsmethode viele verschiedene Verunreinigungen enthalten. Hierzu gehören in einer SWNT-Probe unerwünschte Nanoröhren wie doppelwandige Röhren (DWNTs) oder MWNTs, amorpher Kohlenstoff, Kohlenstoffpartikel, kleine Stücke von Graphenschichten, Katalysatorpartikel oder Katalysatorträgermaterial.^[1,21] Abb. 2.5 zeigt Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) einer im Arbeitskreis Hertel mit der Alkohol-CVD-Methode hergestellten CNT-Probe.^[42] Neben Ethanol als Kohlenstoffquelle wurde hier wie beim CoMoCAT-Verfahren ein Gemisch aus Cobalt und Molybdän als Katalysator verwendet. Bildabschnitt a) zeigt Katalysatorpartikel mit aufgewachsenen Nanoröhren. Diese Partikel oder andere Verunreinigungen können, wie Abbildung 2.5 b) deutlich macht, während der Nanorohrsynthese in das Netzwerk aus Röhren eingebettet werden. Dies kann jedoch je nach Herstellungsverfahren unterschiedlich sein. Bei dem zuvor vorgestellten HiPCO-Material beispielsweise zeigen TEM-Bilder im Wesentlichen die Anlagerung von nur wenige Nanometer großen Partikeln auf der Oberfläche von Nanorohrbündeln, welche sich wahrscheinlich einfacher entfernen lassen als in das Netzwerk eingebettete, größere Partikel.^[30]

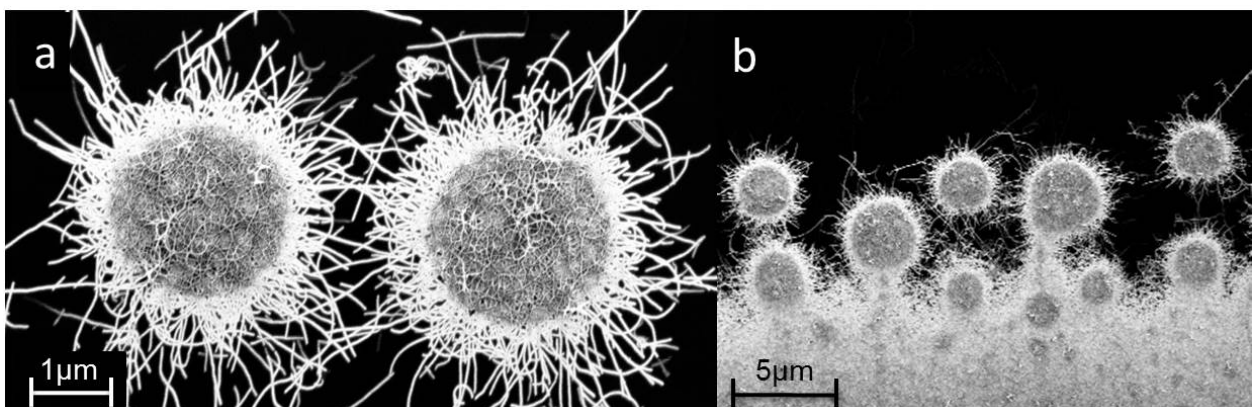


Abb. 2.5: REM-Bilder von CNTs, hergestellt mit der Alkohol-CVD-Methode. a) Katalysatorpartikel mit aufgewachsenen Röhren b) Einbettung von Katalysator und anderen Verunreinigungen in das CNT-Netzwerk.

Zur Beseitigung der oben erwähnten Verunreinigungen gibt es bereits zahlreiche Methoden. Jede Reinigungsmethode muss jedoch an die abhängig vom Herstellungsprozess völlig verschiedenen Arten von Verunreinigungen angepasst werden. Jedoch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine analytisch vollständig reine Probe von SWNTs zu erhalten.^[1,21]

Neben Kenntnissen über die jeweiligen Hauptverunreinigungen sind Informationen über Defektdichte und Durchmesser- und Verteilung der jeweiligen Probe für die erfolgreiche Aufreinigung ebenso wichtig. Bei hoher Defektdichte, was im Allgemeinen bei durch CVD-Methoden hergestellten Proben der Fall ist, können sehr aggressive Oxidationsmittel nicht verwendet werden. Diese würden, wie oben schon erwähnt, vorhandene Defekte angreifen und ihre Anzahl noch weiter erhöhen. Bei zu langer Einwirkungszeit und großer Defektdichte wie Löcher oder Knicke in der Röhrenstruktur entstehen nicht nur viele sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen. Eine weitere Umsetzung unter Abspaltung von CO_2 kann an dieser Stelle zudem zur vollständigen Zerstörung der Röhrenstruktur und somit zum Schneiden der Röhre führen. Die durchschnittliche Länge der Röhren wird somit deutlich reduziert. Dieser Prozess der chemischen Röhrenverkürzung wird „oxidatives Schneiden“ genannt.^[1,43]

Im Allgemeinen hängt die Reaktivität von Nanoröhren auch mit ihrem Durchmesser zusammen. Röhren mit kleinem Durchmesser, was sowohl auf HiPCO- als auch auf CoMoCAT-Material zutrifft, sind stark gespannte Systeme, welche eine hohe Reaktivität gegenüber Additionsreaktionen zeigen. Das Röhrenmaterial kann bei zu aggressiven Oxidations- und Reinigungsmethoden sogar fast vollständig zerstört werden.^[43]

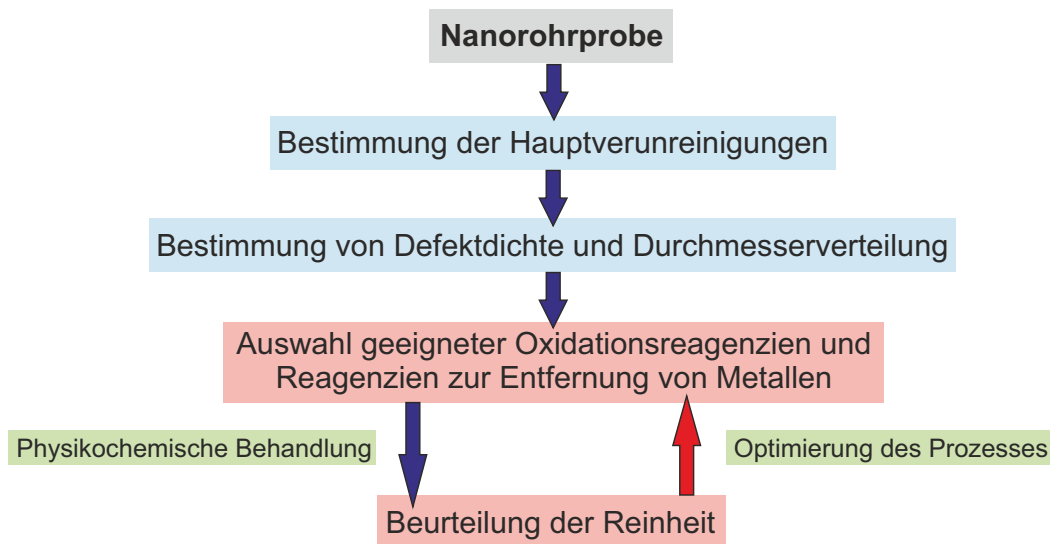


Abb. 2.6: Vorgehen zur optimalen Reinigung einer Kohlenstoffnanorohrprobe. Gezeichnet nach Park *et al.*^[43]

Unter Beachtung der oben beschriebenen Probleme bei der Aufreinigung ergibt sich die in Abb. 2.6 dargestellte Vorgehensweise zur optimalen Reinigung einer Nanorohrprobe. Erst nachdem Hauptverunreinigungen, Defektdichte und Durchmesser- und Verteilung bekannt sind,

können optimale Oxidationsreagenzien und Reagenzien zur Entfernung von Metallen ausgewählt werden. Nach der darauffolgenden physikochemischen Behandlung wird zunächst die Reinheit des Materials beurteilt und anschließend durch Optimierung des Prozesses weiter verbessert.^[43] Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über die vielfältigen Reinigungsmethoden, wobei das Hauptaugenmerk wiederum auf den in der Arbeit verwendeten HiPCO- und CoMoCAT-Materialien liegt.

Im Allgemeinen werden für die Aufreinigung von Nanorohrproben meist die folgenden Methoden verwendet: Gas- oder Dampfphasenoxidation, nasschemische Behandlung/Oxidation, chemische Funktionalisierung, Erhitzung durch Mikrowellen, Zentrifugation oder Filtration, einschließlich chromatografischer Methoden. Für eine vollständigere Aufreinigung werden die verschiedenen Methoden normalerweise miteinander kombiniert. Da vor allem für die HiPCO-Aufreinigung verschiedene oxidative Methoden verwendet werden, soll auf diese noch etwas genauer eingegangen werden.^[43,44]

Oxidative Methoden werden oft für die Aufreinigung verwendet, da sie sehr einfach sowohl auf Metallkatalysatoren als auch auf amorphen Kohlenstoff anwendbar sind und die Aufreinigung großer Mengen an Nanorohrrohmaterial ermöglichen. Die Gasphasenoxidation kann beispielsweise mit O_2 , H_2 oder Luft durchgeführt werden. Die Flüssigphasenoxidation beinhaltet sowohl die Säurebehandlung mit beispielsweise HNO_3 , HCl oder $KMnO_4/H_2SO_4$ als auch das Refluxieren in Wasser oder H_2O_2 .^[43]

Während sich die aus unedlen Metallpartikeln bestehenden Katalysatoren sowie Fullereine bei vielen Rohmaterialien relativ einfach mit HCl oder HNO_3 entfernen lassen, können amorpher und graphitischer Kohlenstoff dagegen nur sehr viel schwerer abgetrennt werden, da sie sehr ähnliche Oxidationstemperaturen wie SWNTs besitzen. Dies führt dazu, dass der Reaktivitätsunterschied sehr gering ist und es bei nahezu vollständiger Entfernung von amorphem Kohlenstoff auch zu einem hohen Verlust an Röhrenmaterial kommt, insbesondere bei Materialien mit kleinen Durchmessern wie HiPCO oder CoMoCAT. Die Verwendung von oxidativen Methoden stellt also immer einen Kompromiss zwischen vollständiger Entfernung vorhandener Verunreinigungen und möglichst hoher Produktmenge dar.^[1,43]

Da die Behandlung mit HNO_3 das HiPCO-Material zerstört, müssen mildere Methoden verwendet werden, um die in Graphitschalen eingeschlossenen Eisenpartikel abzutrennen. Ein Beispiel ist die Oxidation mit feuchter Luft oder einem feuchten $Ar-O_2$ -Gemisch bei 180-300 °C, gefolgt von einer HCl -Behandlung. Durch die Oxidation wird Fe zu Fe_2O_3 oxidiert, welches eine niedrigere Dichte besitzt, die Graphitschale aufbricht und anschließend durch HCl entfernt werden kann. Amorpher Kohlenstoff kann ohne Beschädigung der Röhrenstruktur beispielsweise durch milde Behandlung mit H_2O_2 entfernt werden.^[43,45] Es wird in der Literatur auch noch von anderen Methoden bzw. Varianten der oben beschriebenen Methode der HiPCO-Aufreinigung berichtet, auf die an dieser Stelle aber nicht mehr genauer eingegangen werden soll.^[43,46-49]

Das im Fall des CoMoCAT-Prozesses als Trägermaterial notwendige Siliziumdioxid kann durch dreistündiges Rühren in 20 %iger Flusssäure bei Raumtemperatur herausgelöst werden. Es sind auch andere CVD-Verfahren bekannt, bei denen auch eine niedrigere Säurekonzentration und eine kürzere Rührzeit für die Entfernung des Siliziumdioxids ausreichend sind. Über weitere Aufreinigungsschritte zur Beseitigung der anderen Verunreinigungen ist beim CoMoCAT-Prozess wenig bekannt. Allerdings sind aufgrund der ähnlichen Durchmesserverteilung im Vergleich zum HiPCO-Material auch ähnliche Probleme bei der Aufreinigung zu erwarten.^[33,50]

2.1.2 Nomenklatur

Da aufgrund der zuvor schon diskutierten Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren eine korrekte Benennung nach der IUPAC-Nomenklatur praktisch unmöglich ist, wurde ein eigenes System für die Klassifizierung geschaffen. Dieses erlaubt nicht nur die verschiedenen Strukturen eindeutig voneinander abzugrenzen, sondern auch aus Bestandteilen des Namens Rückschlüsse auf bestimmte Eigenschaften zu ziehen.^[1]

Der sogenannte Aufrollvektor oder auch chirale Vektor \vec{c} verläuft entlang des Umfangs der Nanoröhre und wird nach Krüger durch folgende Formel definiert:

$$\vec{c} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.2)$$

Hierbei sind \vec{a}_1 und \vec{a}_2 die Gittervektoren von Graphen und (n, m) -Wertepaare der chirale Index der Nanoröhre, wobei $n \geq m$. Die Charakterisierung wird durch diese (n, m) -Wertepaare ermöglicht. Ein Beispiel ist die schon in der Einleitung erwähnte (6,5)-Röhre ($n=6, m=5$). Zudem erlaubt der chirale Index eine schnelle Unterscheidung zwischen halbleitenden und metallischen Röhren. Ist die Differenz von n und m durch drei teilbar, handelt es sich um eine metallische Röhre. Ansonsten liegt eine halbleitende Röhre vor. Der Umfang $|\vec{c}|$, sowie der Röhrendurchmesser d , sind nach Krüger durch die beiden folgenden Formeln mit dem chiralen Index verknüpft:

$$|\vec{c}| = a_0 \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2.3)$$

$$d = \frac{|\vec{c}|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2.4)$$

a_0 ist die Graphen-Gitterkonstante mit einer Länge von 0.2460 nm. Allerdings werden manchmal auch andere Gitterkonstanten für die Berechnung von d genutzt. Unter Einbeziehung des C-C-Abstandes a_{CC} von 0.144 nm wird für a_0 ein Wert von 0.2494 nm ($a_0 = a_{CC} / \sqrt{3}$) erhalten. Ein weiterer wichtiger Parameter ist der chirale Winkel Θ . Er hat laut Thomsen und Reich folgende Beziehung zum chiralen Index:

$$\Theta = \arccos \left[\frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right] \quad (2.5)$$

Der chirale Winkel kann Werte zwischen $0^\circ \leq \Theta \leq 30^\circ$ annehmen. Alle anderen Werte sind aufgrund der hexagonalen Symmetrie des Graphengitters zu diesem Intervall äquivalent. Abbildung. 2.7 zeigt eine Übersicht der sich daraus ergebenden Röhrenarten. Chirale Winkel von 0° und 30° ergeben achirale Röhren mit hoher Symmetrie. Sie werden zigzag- (engl. für Zick-Zack; $\Theta = 0^\circ$; $m=0$) und armchair-Röhren (engl. für Sessel; $\Theta = 30^\circ$; $n = m$) genannt. Wie die Abbildung zeigt, erfolgt die Namensgebung durch die Struktur der jeweiligen Röhrenenden. Da die zigzag-Röhren einen chiralen Winkel von 0° aufweisen, wird ersichtlich, dass Θ angibt, um wieviel Grad die Graphenlage im Vergleich zur zigzag-Röhre vor der Aufwicklung gedreht wurde. Die restlichen Röhren mit einem chiralen Winkel zwischen $0^\circ < \Theta < 30^\circ$ haben eine chirale Symmetrie ($n \neq m$; $n > m$). Im Gegensatz zu achiralen Röhren liegen hier sehr ungleichmäßige Strukturen am Röhrenende vor. Die Bedingung $n > m$ sorgt dafür, dass jede Struktur nur genau einmal dargestellt werden kann. Durch ein (n, m) -Wertepaar sind Durchmesser und Chiralität genau definiert, der jeweils dazugehörige Winkel Θ gibt allerdings nicht an, welches von beiden jeweils möglichen Enantiomeren, also linksdrehende oder rechtsdrehende Röhre, vorliegt. Deshalb wird manchmal zur eindeutigen Unterscheidung ein Vorzeichen mit dem Chiralitätswinkel angegeben.

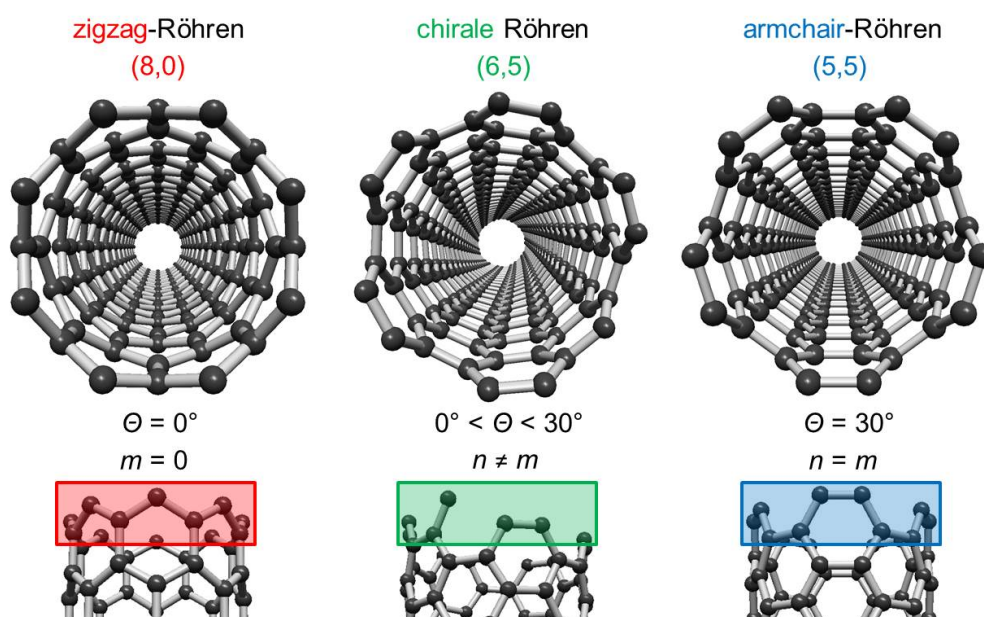


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der sich durch den chiralen Winkel ergebenden Röhrenarten. Die bei einem Winkel von 0° und 30° entstehenden achiralen Röhren werden zigzag- und armchair-Röhren genannt. Die restlichen Röhren besitzen eine chirale Symmetrie.

Wird eine beliebige einwandige Kohlenstoffnanoröhre entlang der Röhrenachse betrachtet, sind in regelmäßigen Abständen immer die gleichen aneinandergereihten Strukturelemente

zu erkennen. Diese Elemente werden Translationselementarzellen genannt und beschreiben die kleinsten Einheiten einer Nanoröhre. Ihre Länge hängt vom chiralen Index ab und kann nach Krüger und Dresselhaus *et al.* mit folgender Formel beschrieben werden:

$$|\vec{T}| = \frac{a_0 \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{d_R} \quad (2.6)$$

Hierbei ist \vec{T} der sogenannte Translationsvektor, somit ist $|\vec{T}|$ die Länge des Translationsvektors und d_R ist der jeweils größte gemeinsame Teiler aus $(2n + m)$ und $(2m + n)$. Die sich aus der Länge $|\vec{T}|$ ergebende Anzahl an Hexagonen N in einer Elementarzelle kann nach Dresselhaus *et al.* mit der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (2.7)$$

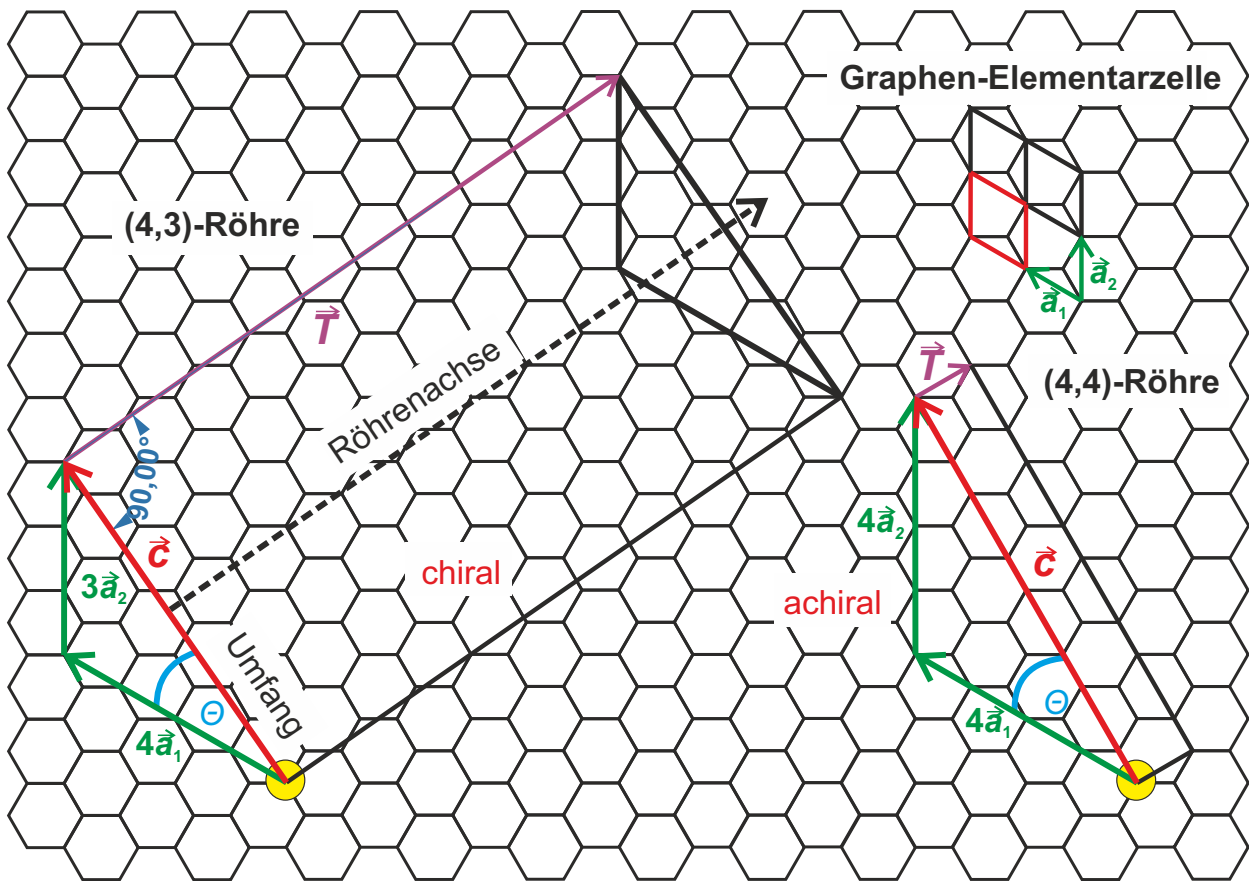


Abb. 2.8: Übersicht über die Konstruktion von Aufrollvektoren und Elementarzellen chiraler und achiraler Nanoröhren.

Aus der Anzahl der Hexagone kann schließlich auch die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Elementarzelle berechnet werden. Abb. 2.8 zeigt rechts oben die Konstruktion der Graphen-Elementarzelle mit Hilfe der Graphen-Gittervektoren. Es wird deutlich, dass eine Elementar-

zelle aus jeweils einem Hexagon mit zwei Kohlenstoffatomen besteht. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Elementarzelle ist also doppelt so groß wie die Anzahl der Hexagone. Die Konstruktion von im Vergleich zu Graphen wesentlich größeren Nanorohrelementarzellen beginnt mit der Bestimmung des chiralen Vektors \vec{c} . Abbildung 2.8 zeigt dies an der chiralen (4,3)- und der achiralen (4,4)-armchair-Röhre. Ausgehend von den gelb markierten Bereichen werden die Gittervektoren ($n\vec{a}_1$ und $m\vec{a}_2$) aufgetragen und anschließend Start- und Endpunkt verbunden. Der Gittervektor \vec{a}_1 und der chirale Vektor schließen den chiralen Winkel Θ ein. Aufgrund der hexagonalen Struktur ist der 30° -Winkel der (4,4)-armchair-Röhre gut zu erkennen. Da bei zigzag-Röhren \vec{a}_1 und \vec{c} identisch sind, ist Θ hier 0° . Der Translationsvektor \vec{T} steht senkrecht auf dem chiralen Vektor, was gleichzeitig die Richtung der Röhrenachse ist. Auffällig ist die viel längere Elementarzelle der chiralen (4,3)-Röhre. Die Länge ist vom chiralen Winkel abhängig und ist bei chiralen Röhren sehr unterschiedlich. Demzufolge sind die Elementarzellen bei zigzag- und armchair-Röhren mit unverändertem chiralen Winkel immer gleich lang (0.426 nm bzw. 0.246 nm).^[1,20,51,52]

2.1.3 Absorptions- und Photolumineszenzeigenschaften

Wie soeben gezeigt, hängt die Chiralität und die Größe der Elementarzellen bei Nanoröhren von den Graphen-Gittervektoren ab. Folglich wird auch die Bandstruktur und somit die elektronischen Eigenschaften der Röhren von der Graphen-Bandstruktur bestimmt. Die Herleitung wurde in verschiedenen Übersichtsartikeln oder anderen Arbeiten zu diesem Themenbereich bereits ausführlich diskutiert. Somit soll an dieser Stelle lediglich auf einige dieser Quellen verwiesen werden.^[20,51–55] Besonders hervorzuheben wäre hierbei die Herleitung der Bandstruktur aus der Sicht eines Chemikers von E. Joselevich.^[53] Das folgende Unterkapitel behandelt demzufolge lediglich die für diese Arbeit wichtigen, sich aus der Bandstruktur ergebenden Absorptions- und Photolumineszenzeigenschaften (PL) von Kohlenstoffnanoröhren.

Durch Anregung mit Photonen wird in einem Halbleiter der Übergang von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband ermöglicht. Abbildung 2.9 a) zeigt eine solche Anregung für einen dreidimensionalen Halbleiter. Die Wechselwirkungen zwischen dem sich nun im Leitungsband befindlichen Elektron (-) und dem im Valenzband entstandenen Loch (+) sind hierbei vernachlässigbar gering. Sie werden als freie Elektron-Loch-Paare (freie e-h-Paare) bezeichnet.^[20,56] Die zweite Möglichkeit ist die Bildung eines sogenannten Exzitons (- +) durch Bindung eines photo-angeregten Elektrons mit dem entsprechenden Loch mit Hilfe von Coulomb-Wechselwirkungen. Wie die Abbildung zeigt, liegt das Exziton energetisch niedriger als das Leitungsband in der Bandlücke des Halbleiters. Der Energieunterschied wird als Exzitonbindungsenergie $E_{b,ex}$ bezeichnet (siehe Abb. 2.9 b). Die Berechnung in dreidimensionalen Halbleitermaterialien wie Silizium oder Germanium, basierend auf einem Wasserstoff-Modell, liefert Werte im Bereich von ~ 10 meV.^[56,57] Die thermische Energie $k_B T$

(k_B : Boltzmann-Konstante; T : Temperatur) liegt bei Raumtemperatur jedoch bei ~ 25 meV. Deshalb werden exzitonische Zustände normalerweise nur bei tiefen Temperaturen beobachtet, da nur dann $k_B T \lesssim E_{b,ex}$ gilt. Bei Raumtemperatur führt die optische Anregung hauptsächlich zur Bildung von freien Elektron-Loch-Paaren (siehe Abb. 2.9 a) rechts).^[20,57]

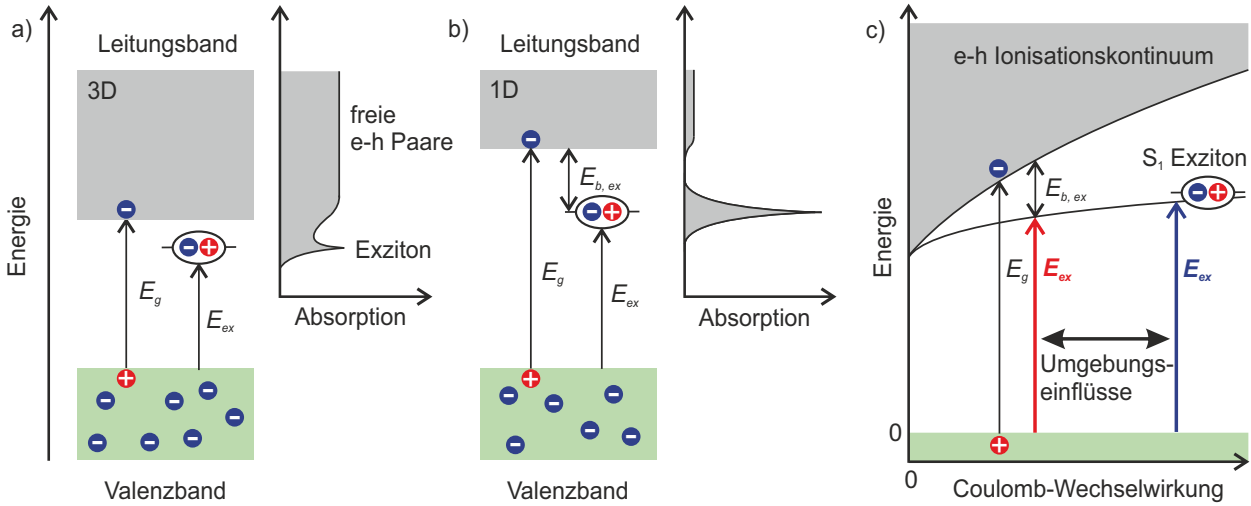


Abb. 2.9: Abhängigkeit der Exzitonenebindungsenergie und Häufigkeit von e-h-Paaren bzw. Exzitonen in a) dreidimensionalen und b) eindimensionalen Halbleitermaterialien. c) Abhängigkeit von Exzitonenebindungs- und Anregungsenergie von der Größe der Coulomb-Wechselwirkungen. Diese wiederum werden durch die dielektrische Umgebung beeinflusst. Gezeichnet nach Hertel.^[56]

In eindimensionalen Halbleitern wie SWNTs (siehe Abb. 2.9 b) führt eine optische Anregung jedoch fast ausschließlich zur Bildung von Exzitonen. Der Grund ist die wesentlich höhere Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch, wodurch $E_{b,ex}$ im Bereich zwischen ~ 0.3 - 0.5 eV liegt und somit die Beobachtung von exzitonischen Effekten bei Raumtemperatur möglich wird.^[56-58] Die Höhe der Elektron-Loch-Anziehung wiederum hängt von der dielektrischen Abschirmung durch die Umgebung ab. In Metallen beispielsweise sind Exzitonen normalerweise nicht wichtig, da leitende Elektronen für eine Abschirmung der anziehenden Wechselwirkungen sorgen.^[57,58] In eindimensionalen Systemen sind solche abschirmenden Effekte jedoch wesentlich weniger effektiv, was die Coulomb-Anziehung bei Exzitonen und somit auch $E_{b,ex}$ erhöht.^[20] Dies führt schließlich dazu, dass zusätzlich die Exzitonenebindungsenergie $E_{b,ex}$ ansteigt und somit die Oszillatorstärke von freien Elektron-Loch-Paaren abnimmt (siehe Abb. 2.9 b) rechts).^[56]

Abbildung 2.9 c) zeigt die eben schon erwähnte Zunahme der Exzitonenebindungsenergie bei Erhöhung der Coulomb-Wechselwirkungen. Zudem wird deutlich, dass die Differenz aus Halbleiterbandlücke E_g und $E_{b,ex}$ die Anregungsenergie des jeweiligen S_1 -Exzitons E_{ex} ergibt. Außerdem zeigt ein Vergleich der beiden Kurven, dass E_{ex} viel weniger durch die ansteigenden Coulomb-Wechselwirkungen beeinflusst wird als E_g , wodurch $E_{b,ex}$ ebenfalls ansteigt. Eine Änderung von E_{ex} spielt bei SWNTs eine wichtige Rolle für die Deutung von den

auf exzitonischen Effekten basierenden, optischen Prozessen wie Absorption oder PL.^[56,59] Da die Exzitonengröße in SWNTs größer als der Röhrendurchmesser ist, beeinflusst das die Röhre umgebende Medium sowohl E_{ex} , als auch E_g und $E_{b,ex}$ und macht diese zu einer Funktion der Dielektrizitätskonstanten ϵ der entsprechenden Umgebung.^[58] Somit hat jede Veränderung der Umgebung Einfluss auf die Wellenlänge von Absorptions- oder PL-Maxima. Dies gilt z.B. für das Lösungsmittel, das zur Entbündelung verwendete Dispergierungsmittel oder auch die Einbettung der Röhren in einen Gelfilm.^[15] Auch für das Erkennen einer Röhrenaggregation (vgl. Abb. 2.1) in einer flüssigen SWNT-Suspension ist der Einfluss einer Umgebungsänderung von großer Bedeutung. Die jede einzelne Röhre umgebenden Lösungs- und Dispergierungsmittel werden ganz oder teilweise durch den direkten Kontakt mit anderen Röhren ersetzt, was bei der Absorption zu einer Verbreiterung und Rotverschiebung (Verringerung von E_{ex} ; Erhöhung von ϵ) des S_1 -Signals und bei der PL zu Quenching des Signals führt. Dies wird im nächsten Unterkapitel 2.1.3.1 unter Quenching noch genauer diskutiert.^[54,56,60,61]

Zuletzt hängt $E_{b,ex}$ (und somit auch E_{ex}) obendrein von Durchmesser und Chiralität halbleitender CNTs ab. Je größer der Durchmesser, desto kleiner wird $E_{b,ex}$. Perebeinos *et al.* fasst die Abhängigkeit von $E_{b,ex}$ von Röhrendurchmesser d_t , Chiralität (durch die effektive Masse m^* , welche vom chiralen Index und dadurch von Durchmesser und Chiralität abhängt) und Dielektrizitätskonstante ϵ in folgender Formel zusammen:

$$E_{b,ex} = C d_t^{\alpha-2} m^{*\alpha-1} \epsilon^{-\alpha} \quad (2.8)$$

wobei C und α empirische Konstanten sind.^[58,62] Die Abhängigkeit von $E_{b,ex}$ vom chiralen Index macht zudem die Absorptionsspektroskopie zu einer wertvollen Technik zur Identifizierung verschiedener Röhrenarten in einer polydispersen Nanorohrsuspension oder auch zur Prüfung der Reinheit einer monodispersen Probe nach einer Chiralitätsauftrennung.^[60]

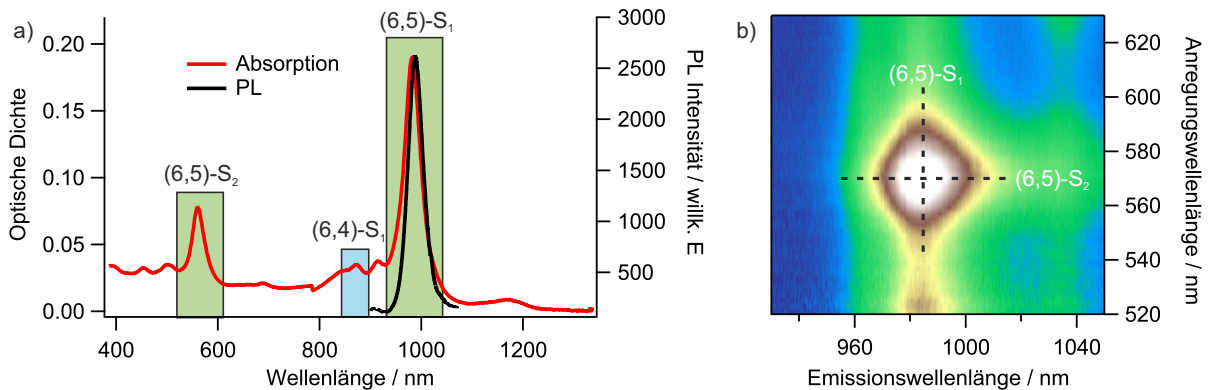


Abb. 2.10: a) Absorptions- und PL-Spektren einer mit (6,5)-Röhren angereicherten Nanorohrsuspension. b) Ausschnitt aus einer CoMoCAT-PLE-Karte. Die gestrichelten Linien markieren die Maxima des S_1 - und S_2 -Exzitons der (6,5)-Röhre.

Abbildung 2.10 a) zeigt das Absorptions- und PL-Spektrum einer mit halbleitenden (6,5)-Röhren angereicherten Nanorohrsuspension. Das Absorptionsspektrum wird dementsprechend durch den ersten (S_1) und zweiten (S_2) exzitonischen Übergang der (6,5)-Röhre (grün unterlegt) dominiert, wobei das S_2 -Exziton energetisch über dem S_1 -Exziton im Leitungsband liegt. Außerdem zeigt das Spektrum durch mehrere kleine Signale, dass nicht alle unerwünschten Röhren abgetrennt wurden. Ein Beispiel ist das S_1 -Signal der ebenfalls für diese Arbeit bei der Gelfilmherstellung wichtigen (6,4)-Röhre (blau unterlegt). Die Zuordnung von S_1 - und S_2 -Absorptionssignalen zu den entsprechenden chiralen Indizes halbleitender Nanoröhren durch Bachilo *et al.* erleichtert die Bestimmung der Zusammensetzung beliebiger Nanorohrsuspensionen. Die Absorptionseffizienz oder auch der Absorptionsquerschnitt sind allerdings eine Funktion des chiralen Index, E_{ex} und der Umgebung. Ohne Kenntnis der verschiedenen Effizienzen kann also nur eine Aussage darüber gemacht werden, welche (n, m)-Röhren vorhanden sind, aber nicht ihr jeweiliger prozentualer Anteil.^[32,37,60]

Unter Photolumineszenz versteht man im Allgemeinen den Prozess der Lichtabsorption unter Bildung eines angeregten Zustandes mit anschließender Lichtemission niedrigerer Frequenz zurück in den Grundzustand.^[61] Bei halbleitenden SWNTs geht die Emission, wie in Abbildung 2.10 a) zu sehen, vom jeweiligen S_1 -Zustand aus. Das PL-Signalmaximum zeigt beim dargestellten Spektrum nur eine geringe Stokes-Verschiebung von 6 nm im Vergleich zum entsprechenden Absorptionsmaximum, was typisch für kolloidale SWNT-Proben ist.^[56]

Werden Absorptions- und Emissionsmessung miteinander kombiniert, so spricht man von Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (PLE, engl. photoluminescence excitation). Abbildung 2.10 b) zeigt den Ausschnitt einer solchen PLE-Messung, gemessen an einer CoMoCAT-Rohmaterialsuspension. Bei der Messung wird die Anregungswellenlänge verändert und jeweils ein PL-Spektrum aufgezeichnet. Ist die Anregungswellenlänge in Resonanz mit dem S_2 -Übergang einer bestimmten (n, m)-Röhre, wird ein PL-Signal am entsprechenden S_1 -Übergang beobachtet. Die Signalmaxima der überwiegend vorhandenen (6,5)-Röhre sind durch die gestrichelten Linien markiert. Ein Vergleich mit Absorptions- und PL-Spektrum zeigt die Übereinstimmung der beiden Signale. Die gesamte 3D-Karte zeigt also eine Übersicht über alle in der Suspension vorhandenen halbleitenden (n, m)-Röhren mit entsprechender Anregungs- (S_2) und Emissionswellenlänge (S_1).^[61]

Die Linienbreite von Absorptions- und PL-Spektren wird zusätzlich zu den typischen Arten der Linienverbreiterung wie beispielsweise Lebensdauererbreiterung, welche aufgrund der strahlenden PL-Lebensdauer im Nanosekundenbereich vernachlässigbar klein ist, auch noch von einigen weiteren Faktoren beeinflusst. Durch die meist vorhandene Heterogenität der Proben überlagern sich die Absorptionssignale von unterschiedlichen (n, m)-Röhren und führen so zu einer Signalverbreiterung. Aber auch in Proben mit nur einer Röhrenart können Wechselwirkungen mit der Umgebung zur Verbreiterung der Signale führen. Dies ist, wie schon erwähnt, beispielsweise bei einer Aggregation der Fall. Doch auch andere Einflüs-

se wie inhomogene Verteilung des Dispergierungsmittels, Beschädigungen der Röhren durch den Dispergierungsprozess oder auch allgemein der Kontakt mit anderen Materialien können Einfluss auf die Linienbreite haben.^[61] Für die Emissionslinienbreite wurde zudem eine Abhängigkeit vom Durchmesser nachgewiesen. Je kleiner dieser ist, desto größer ist die Linienbreite, was also demnach auch bei PL-Messungen an (6,5)-Röhren von Bedeutung ist.^[63] Ebenfalls wichtig für Emissionsmessungen ist eine Betrachtung der Quantenausbeute Φ_{PL} . Diese kann durch die Anzahl an absorbierten (N_{abs}) und emittierten (N_{PL}) Photonen, den Ratenkonstanten für strahlende (k_{rad}) und nichtstrahlende ($k_{i,nr}$) Zerfallsprozesse und mit strahlender (τ_{rad}) und PL-Lebensdauer (τ_{PL}) ausgedrückt werden. Damit ergibt sich nach Hertel für Φ_{PL} folgende Formel:

$$\Phi_{PL} = \frac{N_{PL}}{N_{abs}} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + \sum_i k_{i,nr}} = \frac{\tau_{PL}}{\tau_{rad}} \quad (2.9)$$

wobei die Summe über $k_{i,nr}$ die Kombination von verschiedenen nichtstrahlenden Zerfallsprozessen des jeweils untersuchten Zustandes repräsentiert.^[56]

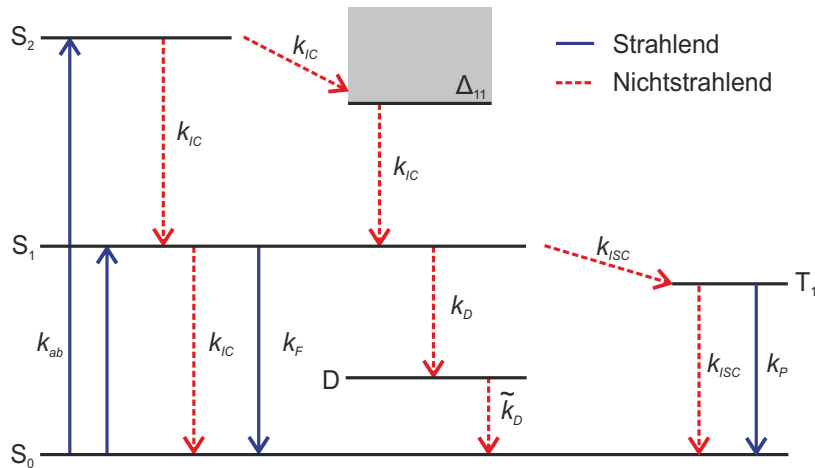


Abb. 2.11: Energiediagramm halbleitender SWNTs, bestehend aus verschiedenen Zuständen: Singulett (S), Triplett (T), freies Ladungsträger-Kontinuum (Δ_{11}) und Defekt- und Dunkelzustände (D). Das Diagramm zeigt die Möglichkeiten einer strahlungslosen Desaktivierung eines angeregten S_1 - oder S_2 -Zustandes, welche einer strahlenden Desaktivierung durch Photolumineszenz gegenüberstehen. Gezeichnet nach Hertel.^[56]

Abbildung 2.11 zeigt ein Energiediagramm für halbleitende SWNTs mit den wichtigsten Zuständen sowie den bei Übergängen zwischen diesen Zuständen wichtigen Ratenkonstanten k . Nach Anregung (k_{ab}) vom Grundzustand S_0 in angeregte Zustände (S für Singulett) existieren verschiedene strahlende und nichtstrahlende Konkurrenzprozesse zum strahlenden Zerfall durch spontane Emission/Fluoreszenz (k_F). Der S_2 -Zustand kann durch innere Umwandlung (k_{IC}) direkt oder über das freie Ladungsträger-Kontinuum Δ_{11} nichtstrahlend in den S_1 -Zustand und von dort aus in den Grundzustand zerfallen. Andere Möglichkeiten des

nichtstrahlenden Zerfalls führen über den Triplettzustand T_1 durch Intersystem Crossing (k_{ISC}), wobei in diesem Fall auch die Möglichkeit des strahlenden Zerfalls durch Phosphoreszenz (k_P) besteht, oder über Dunkelzustände bzw. Defekte D auf der Röhrenstruktur (k_D) zurück in den Grundzustand.

2.1.3.1 Quenching der Nanorohrphotolumineszenz

Bei Betrachtung der PL-Quantenausbeute Φ_{PL} unter Annahme idealer Bedingungen, also einer perfekten Röhrenstruktur und keinerlei anderen störenden Effekten wie z.B. Quenching, wird bei halbleitenden Röhren für jedes absorbierte Photon auch ein emittiertes Photon erwartet ($\Phi_{max} = \Phi_{PL} = 100\%$). Bei nicht idealen Bedingungen wäre die Quantenausbeute dementsprechend niedriger. ($\Phi_{PL} < 100\%$)^[61] Frühe Messungen zeigten sehr niedrige Werte für Φ_{PL} , welche im Bereich von ca. 0.1 - 0.01 % lagen. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass die Bedingungen in Nanorohrsuspensionen längst nicht ideal sind und somit die nichtstrahlenden Prozesse die strahlenden bei weitem überwiegen.^[56,64,65] Allerdings wurde bei neueren Veröffentlichungen von zunehmend höheren Quantenausbeuten zwischen 1-8 % berichtet, was vom niedrigsten zum höchsten Wert einer Erhöhung um fast drei Größenordnungen entspricht.^[66-68]

Wie auch der Absorptionsquerschnitt hängt die Quantenausbeute vom chiralen Index und somit von Durchmesser und Chiralität der Röhren ab. Das bedeutet, dass es auch bei Annahme einer perfekten Röhrenstruktur, unendlich langen Röhren ohne Aggregationseffekte und einer gleichmäßigen Umgebung bei unterschiedlichen (n, m) -Röhren zu Variationen der Quantenausbeute kommt.^[68]

Die Quantenausbeute wird zudem durch die vorhandenen, nicht idealen Einflüsse noch weiter verringert. Dazu zählen Defekte, Verkürzung der Röhren, Aggregation oder auch andere, in der Suspension vorhandene Moleküle. All diese Faktoren können zum Quenching der Photolumineszenz führen. Da vor einigen Jahren die Probenpräparation noch nicht sehr weit fortgeschritten war und die untersuchten Proben sehr heterogen und zudem aggregiert vorlagen, erklärt dies auch die zu Beginn sehr niedrigen Quantenausbeuten, sowie deren Erhöhung durch Verbesserung der Probenqualität bei späteren Messungen.^[56,68]

Abbildung 2.12 fasst die für diese Dissertation wichtigen Quenchingprozesse zusammen. Sie können in innere und äußere Einflüsse (blau), Verursacher der Quenchingeffekte (rot) und die dadurch möglichen Informationen über die jeweilige Probe (grün) unterteilt werden. Die inneren Einflüsse beziehen sich auf Quenching durch die oben schon beschriebenen Defekte auf der Röhrenstruktur. Wie das Energiediagramm in Abbildung 2.11 zeigt, stellen Defekte in Nanoröhren einen eigenen Zerfallskanal für den strahlungslosen Zerfall von angeregten Zuständen dar. Dies wird in der Literatur von verschiedenen Gruppen diskutiert bzw. auch experimentell bestätigt.^[25,26,69] Die durch die Defektkonzentration von Nanoröhren beeinflusste Quantenausbeute erlaubt also eine Aussage über die Röhrenqualität der betreffenden

Probe.^[25] Quenching durch Röhrenaggregation sowie durch andere in der Suspension vorhandenen Quencher können als äußere Einflüsse bezeichnet werden. Da Nanorohrsuspensionen nur eine begrenzte Zeit über stabil sind, werden oft einige Wochen nach der Herstellung Flokkulationen in den Proben beobachtet. Deshalb erlauben Röhrenaggregationen Aussagen über die Probenstabilität. Umgekehrt sagt eine Abnahme von Aggregaten in einer Suspension etwas über die Effektivität von Entbündelungsprozessen aus. Fungieren andere Moleküle bei Zugabe zu einer Nanorohrsuspension ebenfalls als Quencher, erlaubt dies Schlussfolgerungen über deren Eignung als Dispergierungsmittel. In den folgenden Abschnitten werden die drei unterschiedlichen Quenchingprozesse noch etwas genauer erläutert.

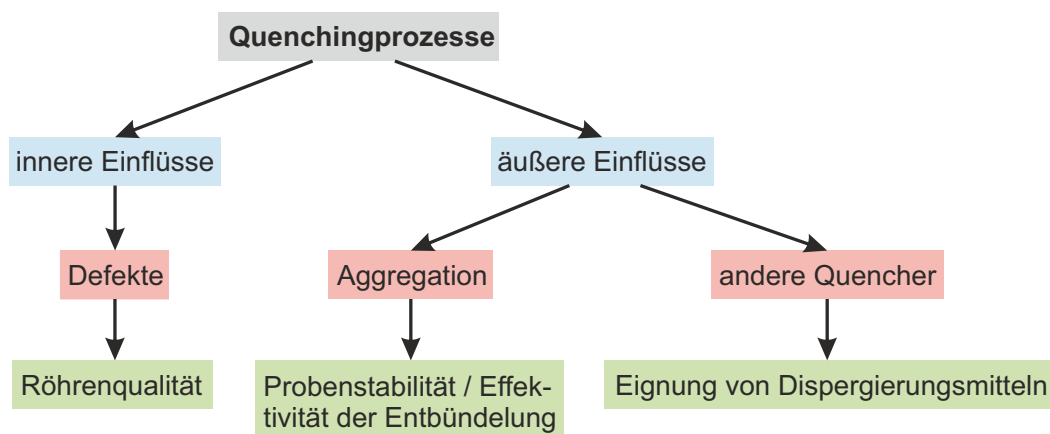


Abb. 2.12: Einteilung der Quenchingprozesse in innere und äußere Einflüsse (blau), Verursacher der Quenchingeffekte (rot) und die dadurch möglichen Informationen über die jeweilige Probe (grün).

Das Modell zum diffusionslimitierten Kontaktquenching von Exzitonen (DLCQ engl. diffusion limited contact quenching) von Hertel *et al.* beschreibt die PL-Quantenausbeute und den nichtstrahlenden Zerfall von S_1 -Exzitonen in Abhängigkeit von der Defektkonzentration, welche als stationäre Quenchzentren fungieren. Dies schließt auch die Röhrendenden mit ein, was zu einer Längenabhängigkeit der Quantenausbeute führt.^[25] Die Längenabhängigkeit wiederum wurde schon von mehreren Quellen experimentell nachgewiesen^[26,70–72] sowie mit einem Modell der thermischen Diffusion entlang der Röhrenachse mit Quenching an den Röhrendenden erklärt.^[73] Was die für das Quenching verantwortlichen Defekte angeht können sp^3 -Defekte einer Veröffentlichung von Piao *et al.* zufolge vermutlich ausgeschlossen werden. Dieser berichtet vielmehr sogar von einer Erhöhung der Nanorohr-PL durch Bildung eines optisch erlaubten Defektzustandes.^[74]

Die Elektron-Loch-Separation beträgt in CNTs ungefähr 2.0 nm, was den Röhrendurchmesser von (6,5)-Röhren übersteigt. Die Diffusion von Exzitonen entlang der Röhre wird deshalb als eindimensional angenommen.^[25,75,76] Eine weitere Annahme ist, dass ein Exziton mit hoher Wahrscheinlichkeit zerfällt, wenn es ein Quenchzentrum erst einmal erreicht hat. Die Kinetik

der DLCQ-Theorie wird demzufolge als Reaktion mobiler Exzitonen A^* mit stationären Quenchzentren Q mit einem bimolekulare Reaktionsmechanismus beschrieben:



wobei A für den gequenchten Exzitonenzustand steht. Abbildung 2.13 fasst die für die Theorie wichtigsten Größen an einer schematisch dargestellten SWNT zusammen. Quenchzentren befinden sich sowohl in der Mitte der Röhre als auch an den beiden Röhrenenden. Deren Konzentration kann auch durch einen durchschnittlichen Quenchzentrenabstand d_q beschrieben werden, wobei $[Q] = d_q^{-1}$ (in m^{-1}) ist. Wird die Längenabhängigkeit der Quantenausbeute miteinbezogen ändert sich die effektive Konzentration der Quenchpunkte einer Röhre der Länge l und wird zu $[Q] = (d_q^{-1} + l^{-1})$.

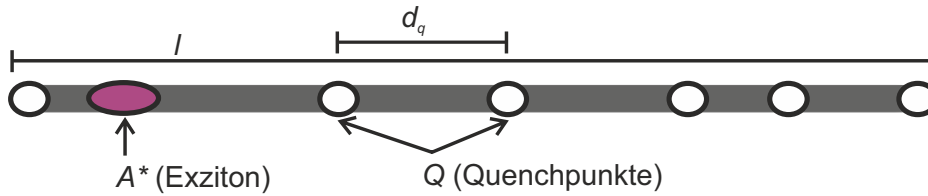


Abb. 2.13: Schematische Darstellung von Exzitonen auf einer Nanoröhre der Länge l mit Quenchzentren Q in der Mitte und an den Röhrenenden. Die Konzentration der Quenchzentren ist durch den durchschnittlichen Quenchzentrenabstand d_q gegeben. Gezeichnet nach Hertel *et al.*^[25]

Für die längenabhängige PL-Quantenausbeute ergibt sich demnach folgende Formel:

$$\Phi_{PL}(l) = \frac{\pi}{2(d_q^{-1} + l^{-1})^2 D \tau_{rad}} \quad (2.11)$$

wobei D der Exzitondiffusionskoeffizient ist.^[25] Da die zur Entbündelung meist verwendete Beschallung sowohl Defekte auf der Röhrenoberfläche einführt als auch die Röhren verkürzt, erklärt die DLCQ-Theorie mit dieser Formel die dabei auftretende Verringerung der Quantenausbeute.^[11,77] Die Interpretation der gemessenen Daten wird allerdings dadurch erschwert, dass die durch den Entbündelungsprozess erhaltenen, einzeln dispergierten Röhren im Vergleich zu Aggregaten genau den gegenteiligen Effekt, nämlich eine höhere Quantenausbeute, zeigen.^[78]

Für die Gründe des Quenchings durch Bildung von Nanorohr-aggagaten sowie der zusätzlich auftretenden Rotverschiebung und Signalverbreiterung gibt es neben der oben bereits erwähnten Änderung der dielektrischen Umgebung weitere Erklärungsansätze. Auf eine ausführlichere Diskussion, welche beispielsweise in der Dissertation von F. Schöppler^[54] zu finden ist, kann an dieser Stelle verzichtet werden, da diese für das Verständnis der vorliegenden Arbeit nicht notwendig ist. Trotzdem sollen einige Theorien kurz erwähnt werden. So wird

in der Literatur unter anderem das Quenching durch die Anwesenheit metallischer Röhren in Aggregaten^[64] oder eine Erhöhung der Defektkonzentration in einem Bündel aus zwei Röhren diskutiert.^[78] Letzteres lässt sich gut durch die eben beschriebene DLCQ-Theorie veranschaulichen (siehe Abb.2.14). Bei Annahme einer gleichbleibenden Defektdichte bei allen in einer Suspension vorhandenen Nanoröhren wechselwirkt ein Exziton in einem Bündel aus zwei Röhren effektiv mit einer doppelt so hohen Anzahl an Defekten pro Längeneinheit. Dies hat eine Erhöhung der Rate des nichtstrahlenden Zerfalls angeregter Zustände zur Folge, wenn diese mit der Anzahl der vorhandenen Defekte skaliert.^[25,78]



Abb. 2.14: Schematische Darstellung von Exzitonen und Quenchzentren auf einem Bündel aus zwei Nanoröhren. Durch die höhere Anzahl an Quenchzentren erhöht sich auch die Rate des nichtstrahlenden Zerfalls angeregter Zustände.

Für das Auftreten von Rotverschiebung und Signalverbreiterung wird ein Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) in Betracht gezogen. Hier wird die elektronische Anregung eines fluoreszierenden Donormoleküls zu einem Akzeptormolekül übertragen, welches Fluoreszenz bei einer niedrigeren Energie zeigt.^[78,79] Eine andere Möglichkeit ist das Modell des Exzitonen-Tunnelns, welches von Crochet *et al.* diskutiert wird.^[19]

Das Quenchen der Fluoreszenz durch in der Lösung vorhandene Substanzen kann in dynamisches und statisches Quenchen unterteilt werden. Beides benötigt den direkten Kontakt zwischen angeregtem Fluorophor F^* und Quencher Q . Beim dynamischen Quenchen muss der Quencher während der Lebensdauer des angeregten Zustandes zum Fluorophor diffundieren (siehe Abb. 2.15 a), wohingegen sich beim statischen Quenchen in dieser Zeit ein Komplex zwischen Quencher und angeregtem Fluorophor ausbilden muss, wodurch der angeregte Zustand jeweils nichtstrahlend zerfällt (siehe Abb. 2.15 b).^[80]

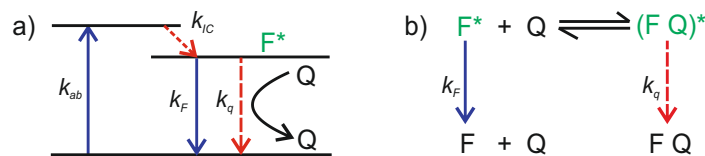


Abb. 2.15: Quenchingmechanismen; a) dynamisches Quenchen durch den Stoß eines Quenchers mit dem angeregten Fluorophor; b) statisches Quenchen durch Bindung eines Quenchers an das angeregte Fluorophor. Gezeichnet nach Lakowicz.^[80]

Die von einer Nanorohrprobe gemessene PL-Intensität hängt außer von der durch Quenchprozesse beeinflussten Quantenausbeute auch von der Konzentration der jeweiligen (n, m) -Röhre und ihrem Absorptionsquerschnitt bei der verwendeten Anregungswellenlänge ab.^[68] In der

vorliegenden Dissertation wird ausschließlich die PL-Intensität der (6,5)-Röhre für verschiedene Vergleichsexperimente gemessen. Die Abhängigkeit vom Absorptionsquerschnitt spielt somit keine Rolle mehr. Konzentrationsunterschiede in den zu vergleichenden Proben können durch Absorptionsmessungen bestimmt und berücksichtigt werden. Demzufolge kann durch Messung der PL-Intensität ein Vergleich von relativen Quantenausbeuten vorgenommen werden. Das heißt, dass durch Beobachtung einer Erhöhung oder Verringerung der Quantenausbeute bei verschiedenen Vergleichsmessungen z.B. Aussagen über den Verlauf von Entbündelungsprozessen oder der zeitlichen Entwicklung der Probenqualität während eines Beschallungsvorganges möglich sind. Wichtig ist zudem, dass es sich um Ensemblemessungen handelt. Liegt also in einer Suspension eine gewisse Verteilung von z.B. mehr oder weniger aggregierten Röhren oder ungleichmäßigen Defektkonzentrationen vor, wird bei der Messung ein Durchschnitt dieser Verteilung ermittelt.^[61]

2.2 Stabilität kolloidaler Systeme

Kolloidale Systeme spielen eine bedeutende Rolle in der physikalischen Chemie. Sie bestehen aus einem Dispergierungsmedium, z.B. Wasser oder Luft, in dem eine disperse Phase gleichmäßig verteilt ist. Dies kann wiederum z.B. Wasser oder Luft, aber auch ein Feststoff sein. Für die Definition und Unterteilung gibt es verschiedene Möglichkeiten. Eine davon ist der Aggregatzustand von dispergierter Substanz und Dispergierungsmedium. Im Fall von CNTs bedeutet das also die Dispergierung einer festen Substanz in einem flüssigen Dispergierungsmedium wie Wasser oder verschiedenen organischen Lösungsmitteln (in der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich Wasser verwendet), was als Suspension bezeichnet wird. Die IUPAC hingegen definierte Kolloide im Jahr 1971 als Objekte, bei denen mindestens eine Dimension im Bereich von 1 nm bis zu 1000 nm liegt, was bei einzeln in Suspension vorliegenden CNTs mit Ausnahme einiger Rohmaterialien mit besonders langen Röhren im Wesentlichen auf alle drei Dimensionen zutrifft. Zwar liegt der Röhrendurchmesser oft unter einem Nanometer, die Röhren sind aber meist von einem Dispergierungsmittel wie beispielsweise Natriumcholat umgeben, was zu einem entsprechend größeren Durchmesser der suspendierten Partikel führt.^[81,82]

Zudem werden Kolloide als Teilchen beschrieben, bei denen die Oberflächeneigenschaften gegenüber den Festkörpereigenschaften dominieren. Das bedeutet, dass bei sehr kleinen Kolloidteilchen wesentlich mehr Atome/Moleküle an der Oberfläche liegen als bei größeren Partikeln, weshalb Reaktionen an der Oberfläche von Kolloiden an Bedeutung gewinnen.^[81] Bei einzeln in einer Suspension vorliegenden Nanoröhren werden diese, wie auch oben schon diskutiert, entsprechend ihrer großen, frei zugänglichen Oberfläche sehr stark von der äußeren Umgebung, z.B. Wasser oder Tensiden, beeinflusst.^[15]

Der Zugang und somit auch die Untersuchung einzelner Röhren in einer Nanoröhrensuspension

wird durch die auf attraktiven van-der-Waals-Kräften beruhende, hohe Stabilität von Nanorohr-aggrenaten erschwert. Diese haben veränderte Eigenschaften im Vergleich zu einzeln suspendierten Röhren. Da in der Regel trotz chiraler Anreicherung nicht alle unerwünschten Röhren abgetrennt werden können (vgl. Abb. 2.10), bestehen Aggregate normalerweise aus Röhren unterschiedlicher Chiralität. Hinzu kommt die Mischung aus halbleitenden und metallischen Röhren sowie die schon diskutierten Einflüsse durch Änderung der dielektrischen Umgebung während einer Aggregation.^[83]

Die Stabilisierung einzeln suspendierter Röhren ist jedoch nur möglich wenn es gelingt, anziehende Potenziale zwischen den Röhren durch abstoßende Potenziale auszugleichen. Hierzu wurden schon zahlreiche Methoden untersucht. Ohne Verwendung stabilisierender Dispergierungsmittel oder Veränderung der Röhrenoberfläche kommen nur einige organische Lösungsmittel wie beispielsweise Cyclohexylpyrrolidon in Frage.^[83-87] Andere Möglichkeiten der Stabilisierung sind unter anderem organische Polymere^[88-90], DNA^[91-93], Proteine^[94-96] oder die in der vorliegenden Dissertation meist verwendeten Tenside.^[64,97,98] Die folgenden Abschnitte beschreiben die Theorie zur Stabilisierung einzeln in Dispersion vorliegender Röhren. Der eigentliche Entbündelungsvorgang wird erst in Kapitel 4.2.1 näher erläutert.

Die zur Stabilisierung notwendigen, abstoßenden Potenziale können je nach Art des Dispergierungsmittels sterisch oder elektrostatisch erzeugt werden. Bei der Verwendung von Tensiden ist hauptsächlich die elektrostatische Stabilisierung von Bedeutung, weshalb diese in den nächsten Abschnitten genauer erläutert wird.^[81]

Die DLVO-Theorie, welche von Derjaguin und Landau, sowie unabhängig von ersteren zeitgleich auch von Verwey und Overbeek entwickelt wurde, beschreibt die Kolloidstabilität in Gegenwart einer Oberflächenladung.^[99,100] Diese kann, abhängig vom adsorbierten Tensid, negativ oder positiv sein. Die Abschirmung der Kolloidladung erfolgt durch die Ladung mehrerer Ionenschichten (siehe Abb. 2.16 oben). Der direkt auf der geladenen Oberfläche liegenden Sternschicht folgt die sogenannte elektrische Doppelschicht. Diese wiederum setzt sich aus der relativ unbeweglichen Scherschicht und der beweglichen, diffusen Schicht zusammen. Der Radius am Rand der Scherschicht wird als Scherradius bezeichnet, welcher für die Beweglichkeit der suspendierten Teilchen verantwortlich ist. Aufgrund der Mobilität der elektrischen Doppelschicht entsteht eine effektive Oberflächenladung, welche in einer Coulomb- bzw. Doppelschicht-Abstoßung V_{RD} sich nahekommender Kolloidpartikel resultiert. Das elektrische Potenzial an der geladenen Partikeloberfläche (Nernst-Potenzial) fällt exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche ab (siehe Abb. 2.16 unten). Am Rand der Sternschicht wird es auch als Stern-Potenzial und am Rand der Scherschicht als ζ -Potenzial bezeichnet. An der Grenze der diffusen Schicht ist die Suspension elektrisch neutral und das Potenzial vollständig abgefallen.^[81,83,101]

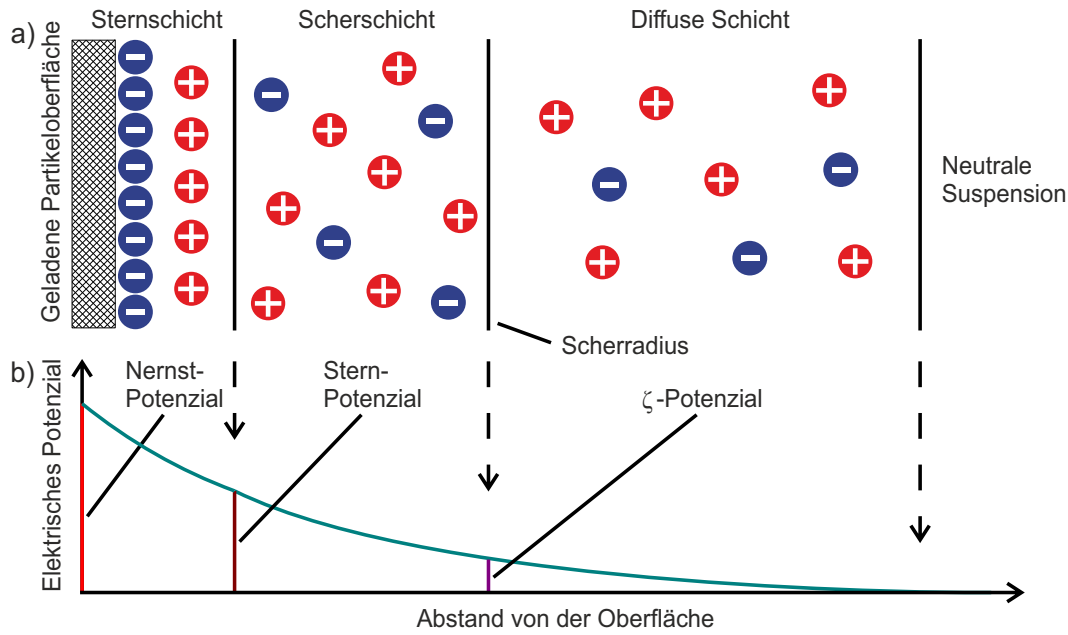


Abb. 2.16: a) Abschirmung der Ladung eines geladenen Partikels durch die Ionen der Sternschicht und der elektrischen Doppelschicht. Letztere besteht aus der relativ unbeweglichen Scherschicht und der beweglichen, diffusen Schicht; b) vom Oberflächenabstand abhängender, exponentieller Potenzialabfall. Das am Rand der Scherschicht befindliche ζ -Potenzial ist für die Bestimmung der Kolloidstabilität von großer Bedeutung. Am Rand der diffusen Schicht ist das Potenzial vollständig abgefallen.

Das ζ -Potenzial ist für die Bestimmung der Kolloidstabilität von großer Bedeutung, da es die Quantifizierung der Doppelschichtabstoßung ermöglicht. Diese wiederum ist wichtig für die Stabilität von Nanorohrsuspensionen. Durch Messung des ζ -Potenzials kann also die Qualität einer CNT-Suspension bestimmt oder verschiedene, ionische Dispergierungsmittel auf ihre Fähigkeit zur Stabilisierung einer Suspension untersucht werden.^[14,83]

Die Doppelschicht-Abstoßung V_{RD} hängt außer vom Abstand auch von den geometrischen Eigenschaften der geladenen Oberfläche ab, kann aber im Allgemeinen laut Coleman durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$V_{RD}(h) = C e^{-\kappa h} \quad (2.12)$$

Hierbei ist h der Partikelabstand und κ^{-1} die sogenannte Debye-Abschirmungslänge, welche ein Maß für die Dicke der Doppelschicht ist. Die Variable C hängt von κ , ζ und den geometrischen Eigenschaften ab, was für die Zylinderform von CNTs sehr komplex wird.^[83]

Die Geschwindigkeit mit der das Potenzial abfällt wird zudem von der Ionenstärke I beeinflusst. Diese hängt nach Atkins und de Paula von der Molalität b_i und der Ladungszahl z_i (positiv für Kationen, negativ für Anionen) eines Ions i ab:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 b_i \quad (2.13)$$

Eine hohe Ionenstärke bewirkt eine bessere Abschirmung der Oberflächenladung und somit einen schnelleren Abfall des Potentials (Abb. 2.17 a). Die Höhe des Nernst-Potentials direkt an der Oberfläche wird schließlich durch die Oberflächenladung bestimmt. Je höher diese ist, desto größer ist auch das Potential (Abb. 2.17 b).^[81,101] Die Stabilität einer CNT-Suspension wird also auch durch die Konzentration des jeweiligen Dispergierungsmittels (Oberflächenladung) oder durch die in der Suspension vorhandenen Salze (Ionenstärke) beeinflusst.^[14,102]

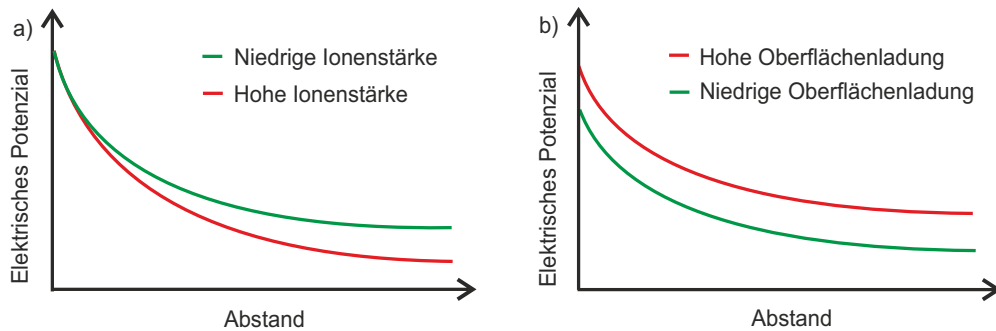


Abb. 2.17: Abhängigkeit des exponentiell abfallenden Oberflächenpotentials geladener Partikel von a) der Ionenstärke der, den geladenen Partikel umgebenden, abschirmenden Ionen und b) der Oberflächenladung des Partikels. Gezeichnet nach Hofmann.^[81]

Die Gesamtwechselwirkung $V(h)$ zwischen zwei geladenen Kolloiden lässt sich nach Hofmann durch Addition anziehender Kräfte $V_A(h)$ und abstoßender Kräfte $V_R(h)$ beschreiben:

$$V(h) = V_A(h) + V_R(h) \quad (2.14)$$

Den anziehenden van-der-Waals-Kräften, welche in erster Näherung umgekehrt proportional zum Quadrat des Kolloidabstandes sind, steht hierbei die Summe der schon diskutierten Doppelschicht-Abstoßung $V_{RD}(h)$ und der Born-Abstoßung $V_{RB}(h)$ gegenüber. Letztere berücksichtigt die Abstoßung durch Elektronenwolken im Bereich weniger Angström zwischen den Kolloiden:^[81,102]

$$V_R(h) = V_{RD}(h) + V_{RB}(h) \quad (2.15)$$

Die sich aus den Einzelkräften ergebende Gesamtwechselwirkung ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Zwei sich einander nähernde, geladene Kolloidpartikel müssen zur vollständigen Assoziation im primären Minimum die Energiebarriere überwinden. Bei sehr kleinen Abständen verhindert die Born-Abstoßung eine weitere Annäherung. Die Reversibilität zweier assoziierter Partikel hängt von der Tiefe des Potentialtopfes sowie möglichen weiteren Prozessen

im aggregierten Zustand ab. Auf der anderen Seite der Energiebarriere befindet sich ein sekundäres Minimum. Dieses entsteht durch einen Überschuss an van-der-Waals-Kräften im Vergleich zu elektrostatischen Kräften in einiger Entfernung von der Kolloidoberfläche. Zwei Partikel mit dem Abstand des sekundären Minimums weisen schwache Bindungskräfte auf, welche durch Scherkräfte wieder getrennt werden können. Diese reversible Assoziation wird oft Flokkulation genannt, während die irreversible Assoziation als Koagulation bezeichnet wird.^[81,102]

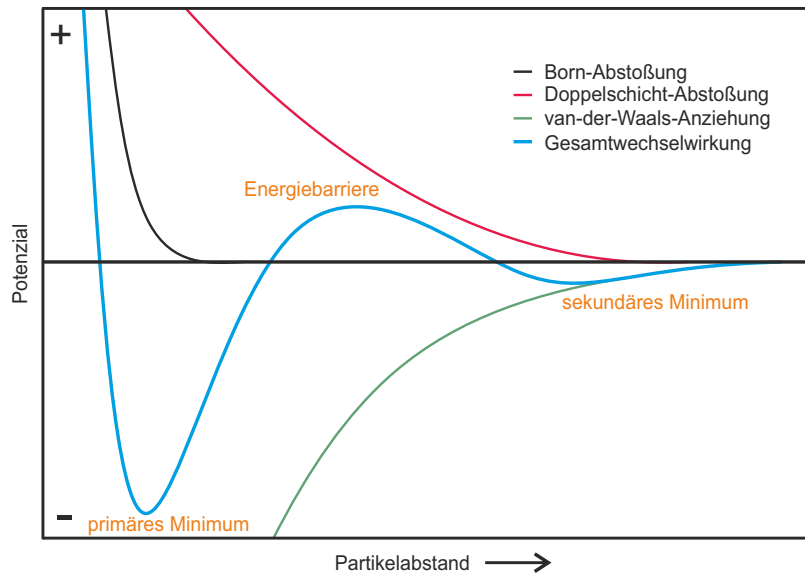


Abb. 2.18: Gesamtwechselwirkung zweier geladener Kolloidpartikel nach der DLVO-Theorie. Diese setzt sich aus anziehenden (van-der-Waals-Anziehung) und abstoßenden Wechselwirkungen (Born- und Doppelschicht-Abstoßung) zusammen. Gezeichnet nach Hofmann.^[81]

Die Höhe der Energiebarriere hängt von der Doppelschicht-Abstoßung und damit von dem oben diskutierten, abstandsabhängigen Potenzialabfall ab. Ist also aufgrund zu geringer Oberflächenladung oder zu hoher Abschirmung nur eine kleine oder gar keine Energiebarriere vorhanden, kann der gebundene Zustand sehr leicht erreicht werden. Ist die Energiebarriere hingegen viel größer als $k_B T$, ist das primäre Minimum unerreichbar und das System kinetisch stabil. Für eine Barriere im Bereich von $k_B T$ ist eine sehr schnelle Assoziation möglich. Wie schon diskutiert quantifiziert das ζ -Potenzial die Doppelschicht-Abstoßung und skaliert damit auch mit der Höhe der Energiebarriere.^[83,102]

2.2.1 Dispergierungsmittel

Die folgenden Unterkapitel geben einen Überblick über die in dieser Dissertation verwendeten Dispergierungsmittel. Die beim Lösen von Tensiden in Wasser wichtigen theoretischen Hintergründe von Mizellenbildung und Krafft-Temperatur sowie einige allgemeine Eigen-

schaften der bei hohen Perylenbisimidkonzentrationen gebildeten flüssigkristallinen Phasen werden an entsprechender Stelle ebenfalls erläutert.

2.2.1.1 Tenside, Mizellen und Krafft-Temperatur

Tenside sind amphiphile Moleküle, was bedeutet, dass sie aus hydrophoben und hydrophilen Teilen bestehen. Abbildung 2.19 zeigt die in dieser Dissertation verwendeten Tenside.

Bei Natriumdodecylsulfat (SDS) und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) ist das eine unpolare Kohlenwasserstoffkette mit einer polaren Kopfgruppe, wohingegen Natriumcholat (SC) und Natriumdeoxycholat (DOC) jeweils sowohl mehrere unpolare Ringe als auch mehrere polare Kopfgruppen aufweisen. CTAB ist das einzig verwendete kationische Tensid, da es eine kationische Trimethylammonium-Kopfgruppe besitzt. Die anderen drei sind anionische Tenside, welche negativ geladene Carboxylat-Gruppen (SC und DOC) bzw. eine veränderte Sulfat-Gruppe (SDS) tragen.^[102]

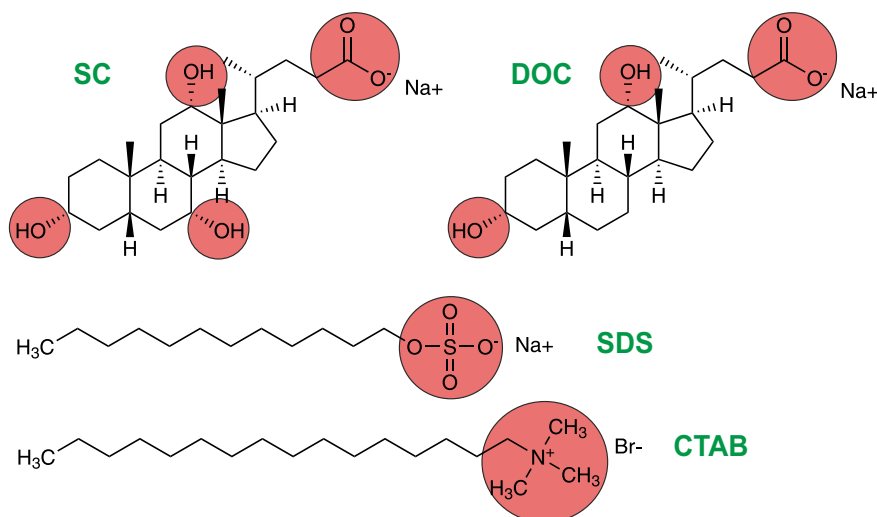


Abb. 2.19: Übersicht der verwendeten Tenside. Bei SC, DOC und SDS handelt es sich um anionische Tenside, wohingegen als kationisches Tensid CTAB verwendet wird.

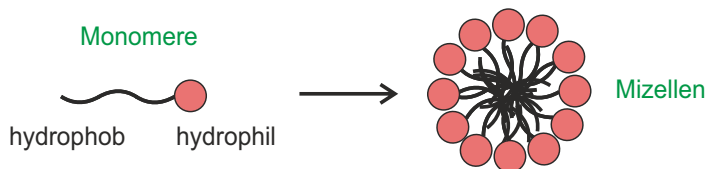


Abb. 2.20: Selbstorganisation amphiphiler Moleküle zu Mizellen. Der unpolare Teil der Moleküle ist ins Innere der Mikrophase orientiert, während die polaren Kopfgruppen nach außen hin zur Wasserphase zeigen.

Eine weitere Eigenschaft amphiphiler Moleküle ist die spontane Selbstorganisation in eine große Vielfalt unterschiedlicher Strukturen, wovon die Mizelle die einfachste und am besten verstandene ist (Abb. 2.20).

Die Bildung solcher Mizellen kann am Beispiel von SDS erklärt werden. Wird es in Wasser gelöst, verringert sich bis zu einer Konzentration von 8.1 mmol/L die Oberflächenspannung der Lösung, da sich die unpolaren Kohlenwasserstoffketten zur Oberfläche hin orientieren. Wird die Konzentration hingegen größer als 8.1 mmol/L bleibt die Oberflächenspannung nahezu konstant, da die Tensidmoleküle beginnen sich zu Mikrophasen zusammenzulagern. Hierbei liegen die unpolaren Ketten im Inneren der Aggregate (treibende Kraft der Mizellenbildung) und die polaren Kopfgruppen zeigen nach außen hin zur Wasserphase. Dieser Punkt der einsetzenden Mizellenbildung wird als kritische Mizellenkonzentration (CMC; engl. critical micelle concentration) bezeichnet. Das Wachstum der Mizellen stoppt aufgrund der Abstößung zwischen den polaren Kopfgruppen bei jedem Tensid an einem bestimmten Punkt. Wird neues Tensid hinzugegeben, entstehen also neue Mizellen anstatt einer Vergrößerung der bereits vorhandenen.^[102]

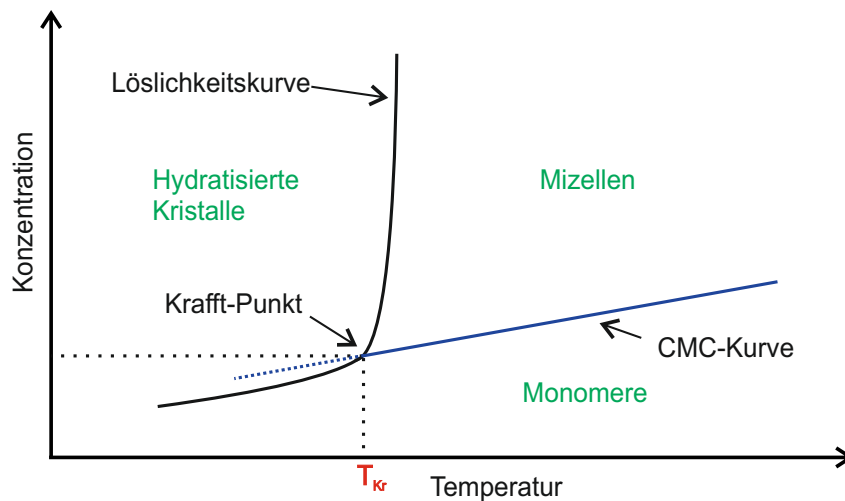


Abb. 2.21: Krafft-Punkt eines Tensids am Schnittpunkt von Löslichkeits- und CMC-Kurve. Unterhalb der Krafft-Temperatur können keine Mizellen gebildet werden und das Tensid liegt bei hoher Konzentration in Form von hydratisierten Kristallen vor. Gezeichnet nach Evans und Wennerström.^[102]

Auch die Temperatur spielt eine bedeutende Rolle bei der Bildung von Mizellen. Unterhalb der Krafft-Temperatur T_{Kr} fällt das Tensid in Form hydratisierter Kristalle aus der Lösung aus (Abb. 2.21). Der Krafft-Punkt liegt an der Schnittstelle zwischen Löslichkeits- und CMC-Kurve. Erstere steigt an diesem Punkt stark an, sodass bei hohen Temperaturen meist eine homogene Mizellen-Phase vorliegt. Sinkt die Temperatur unter T_{Kr} kann die Tensidlösung noch für Tage in diesem metastabilen Zustand bleiben.^[102]

2.2.1.2 Perylenbisimide und Flüssigkristalle

Die Struktur von Perylenbisimidinen (PBI) basiert auf einem planaren Perylenkern, welcher wiederum aus zwei verknüpften Naphthaleneinheiten aufgebaut ist (Abb. 2.22 links). Durch

Anlagerung von zwei Bisimid-Gruppen an die *peri*-Positionen des Perylens entsteht PBI (Abb. 2.22 rechts). Dieses wiederum bietet an *bay*-, *ortho*- und *imid*-Position viele Möglichkeiten zur Variation der Moleküleigenschaften.^[16,103]

Die beiden erstgenannten Position haben einen direkten Einfluss auf das Energielevel des jeweiligen PBIs und beeinflussen dadurch unter anderem auch die optischen Eigenschaften.^[103,104] Der Einfluss der *imid*-Position ist dagegen vernachlässigbar gering, da der *imid*-Stickstoff auf einem Knoten des HOMO- und LUMO-Orbitals liegt. Aus diesem Grund wird die *imid*-Position hauptsächlich dafür genutzt das Löslichkeits- und Aggregationsverhalten der PBI-Moleküle zu kontrollieren.^[16,103]

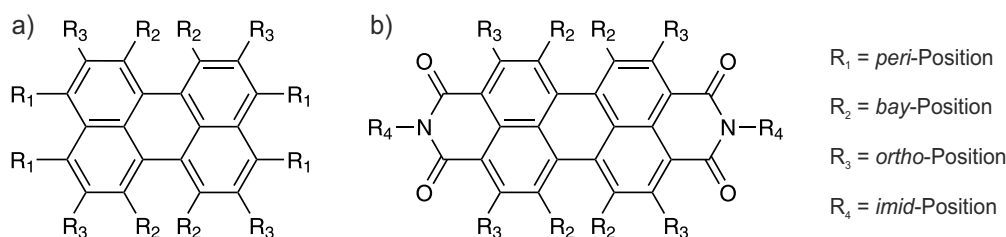


Abb. 2.22: Aufbau von Perylenen (links) und Perylenbisimiden (rechts). PBI entsteht durch Anlagerung von zwei Bisimid-Gruppen an die *peri*-Positionen des Perylens.

Lyotrope (gelöste) Flüssigkristallphasen entstehen durch lösliche, aromatische Moleküle. Sie sind das Resultat einer säulenförmigen Molekülaggregation (siehe Abb. 2.23). Hierbei wird vorwiegend zwischen zwei verschiedenen Phasen unterschieden.^[105]

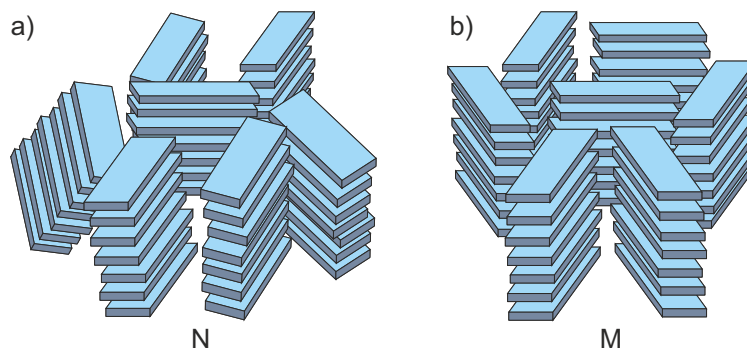


Abb. 2.23: Schematische Darstellung der zwei wichtigsten Phasen lyotroper Flüssigkristalle; a) N-Phase bei niedrigen Konzentrationen mit einer relativ ungeordneten Orientierung der einzelnen Säulen zueinander; b) M-Phase bei höheren Konzentrationen mit einer zweidimensionalen, hexagonalen Gitterstruktur. Gezeichnet nach Lydon.^[105]

Bei niedrigen Konzentrationen bildet sich die sogenannte N-Phase, in der die einzelnen Molekülsäulen noch in einer recht willkürlichen Orientierung zueinander vorliegen, während sie bei höheren Konzentrationen in der M-Phase zweidimensionale, hexagonale Gitterstrukturen ausbilden. Voraussetzung für die Säulenbildung sind große, unbewegliche, aromatische

Ringsysteme, wie sie beispielsweise in Farbstoffen wie Perylenbisimiden vorkommen. Im Gegensatz dazu bilden flexiblere Systeme wie die in Abbildung 2.19 gezeigten Tenside eher Mizellenartige Strukturen aus.^[105]

Abbildung 2.24 zeigt einige Beispiele für Perylenbisimide, die flüssigkristalline Phasen ausbilden können. Da bei den meisten solchen Systemen Wasser als Lösungsmittel verwendet wird, müssen die hydrophoben Perylenbisimide an der *imid*-Position beispielsweise mit kationischen Gruppen funktionalisiert werden, was sie, ebenso wie Tenside, zu amphiphilen, wasserlöslichen Molekülen macht.^[105,106] Bei den gezeigten Molekülen können die beiden Aminstickstoffatome der *imid*-Seitenketten hierfür entweder mit Säuren wie Salzsäure, Ameisensäure oder *para*-Toluolsulfonsäure protoniert oder auch mit dem *para*-Toluolsulfonsäure-Methylester methyliert werden.^[106–108]

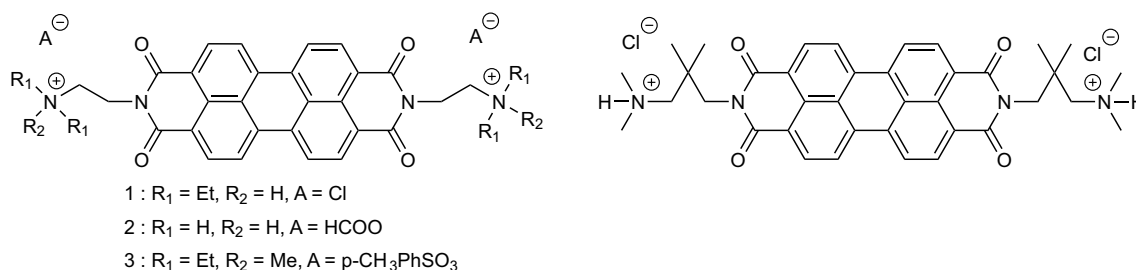


Abb. 2.24: Beispiele für literaturbekannte Perylenbisimide, die flüssigkristalline Phasen ausbilden.^[103,106–108]

Außer der säulenartigen Aggregation haben flüssigkristalline Systeme noch weitere Eigenschaftsunterschiede im Vergleich zu flexiblen Amphiphilen. Sie haben weder einen mit der kritischen Mizellenkonzentration vergleichbaren kritischen Konzentrationswert noch einen Krafft-Punkt. Stattdessen wird die Bildung lyotroper Flüssigkristallphasen bei niedrigen Temperaturen normalerweise durch die Kristallisation des Wassers zu Eis bestimmt. Die Stapelung tritt sogar bei verdünnten Lösungen auf, wobei die entstehenden Säulen mit ansteigender Konzentration immer länger werden. Die dabei auftretenden Energieinkremente sind für jedes neu zur Säule hinzugefügte Molekül immer mehr oder weniger gleich groß. Im Gegensatz dazu wird die Aggregation bei Mizellen durch deren Größe bestimmt.^[105]

Außerdem haben Studien gezeigt, dass die Kombination von Eigenschaften wie Selbstorientierung und einfacher Molekülausrichtung mit den optischen und elektrooptischen Moleküleigenschaften eine ganze Reihe komplizierter Anwendungen ermöglicht. Hierzu gehören Polarisatoren, Lichtsammelsysteme oder mikrostrukturierte Materialien. Da die Systeme zudem auf Wasser basieren, sind auch Biosensoren für die medizinische Diagnostik denkbar.^[105]

3 Materialien, Geräte und Methoden

3.1 Chemikalien

3.1.1 Einwandige Kohlenstoffnanoröhren

Tabelle 3.1 zeigt die für diese Arbeit verwendeten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren mit Angabe der Hersteller und, soweit verfügbar, den vom Hersteller angegebenen Kohlenstoffanteil. Außerdem zeigt die Tabelle den durch Elementaranalyse am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg bestimmten Kohlenstoffanteil des jeweiligen Nanorohrmaterials. Wie schon im Kapitel über die Nanorohrherstellung diskutiert, handelt es sich bei Black Sand um nicht aufgereinigtes SG 65-CoMoCAT-Material. Ebenso wurde sowohl nicht aufgereinigtes (raw) als auch aufgereinigtes (pure) HiPCO-Material verwendet. Mit Ausnahme von „Black Sand“ sind alle Materialien kommerziell erhältlich.

Nanorohrmaterial	Hersteller	Kohlenstoffanteil Hersteller	Kohlenstoffanteil gemessen
Black Sand	SWeNT [®]	4,56 % ^[109]	4,34 %
CoMoCAT [®] (SG 65)	SWeNT [®]	> 90 % ^[36]	87,56 %
HiPCO [®] (raw)	Unidym [™]	keine Angabe	48,16 %
HiPCO [™] (pure)	CNI [®]	keine Angabe	81,61 %

Tabelle 3.1: Verwendete einwandige Kohlenstoffnanoröhren mit Angabe des Herstellers und, soweit verfügbar, dem jeweiligen vom Hersteller angegebenen bzw. gemessenen Kohlenstoffanteil.

3.1.2 Sonstige Chemikalien

Die folgende Tabelle 3.2 enthält eine Liste der sonstigen verwendeten Chemikalien mit Angabe des Herstellers und der vom Hersteller angegebenen Reinheit. Mit Ausnahme vom verwendeten Perylenbisimid, welches von Martin Pfeffermann während seiner Masterarbeit im Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg im Arbeitskreis von Prof. Frank Würthner hergestellt wurde, sind sämtliche Chemikalien kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Agarose (Agar)	Sigma-Aldrich	keine Angabe
Ameisensäure	BASF	$\geq 99\%$
Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)	Merck	$\geq 97\%$
Fluorinert [®] FC-40	Sigma-Aldrich	keine Angabe
Gelatine	Riedel-de Haën	keine Angabe
Natriumcholat-Hydrat (SC)	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
Natriumdeoxycholat (DOC)	Sigma-Aldrich	$\geq 97\%$
Natriumdodecylsulfat (SDS)	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
OptiPrep [®] (Iodixanol-Lösung in Wasser (60 % (w/V)))	Sigma-Aldrich	keine Angabe
Wasser (CHROMASOLV [®] Plus)	Sigma-Aldrich	HPLC-Qualität

Tabelle 3.2: Sonstige verwendete, kommerziell erhältliche Chemikalien mit Angabe des Herstellers und, soweit verfügbar, der jeweiligen Reinheit.

3.2 Sonstige Materialien

Die folgende Tabelle 3.3 enthält eine Liste der sonstigen, zur Probenpräparation wichtigen Materialien mit Angabe der jeweiligen Artikelbezeichnung und des jeweiligen Herstellers.

Material	Bezeichnung	Hersteller/Vertrieb
Deckgläser	Stärke #0, 24 x 50 mm	Menzel
Dialyseschläuche	Spectra/Por [®] Biotech CE Membran, MWCO 3 kD, Ø 6,4 mm	Spectrumlabs
	Spectra/Por [®] Biotech CE Membran, MWCO 50 kD, Ø 6,4 mm	
	Spectra/Por [®] Float-A-Lyzer G2, CE, MWCO 50 kD, 1 mL	
	Spectra/Por [®] Float-A-Lyzer G2, CE, MWCO 100 kD, 1 mL	
Siliziumwafer	Prime Si + wet SiO ₂ wafer; 525 ± 25 µm; eine Seite poliert; 300 nm SiO ₂	Microchemicals
Zentrifugalfilter	Amicon [®] Ultra-0.5, MWCO 100kD	Millipore
Zentrifugenröhrchen	Ultra-Clear [™] Centrifuge Tubes (14x89 mm)	Beckman Coulter [®]

Tabelle 3.3: Sonstige verwendete Materialien mit Angabe der jeweiligen Bezeichnung und des jeweiligen Herstellers.

3.3 Geräte

Die folgende Tab. 3.4 zeigt die verwendeten Geräte mit Angabe des Gerätetyps, Modells und Herstellers. Einige Geräte, wie beispielsweise die CCD-Kamera oder der Schrittmotor, werden in Eigenaufbauten verwendet, was bei der entsprechenden Messmethode im nächsten Unterkapitel noch genauer erläutert wird. Beim Schermischer ist zuerst das Gerät und danach die zwei verwendeten Scherköpfe aufgeführt.

Gerätetyp	Modell	Hersteller/Vertrieb
CCD-Kamera	Pixis™ 256	Princeton Instruments
Diodenlaser	Sapphire 568-50 CW	Coherent
Lichtmikroskop	BX41	Olympus
Rasterelektronenmikroskop (REM)	Ultra Plus	Zeiss
Schermischer/Labormischer	L5M	Silverson
	Mini-Micro-Mischvorrichtung (9,5 mm), Allzweck-Zerkleinerungskopf	
	Micro-Mischvorrichtung (15,8 mm), Allzweck-Zerkleinerungskopf	
Spektrograph	Acton Advanced SP2500A	Princeton Instruments
Spritzenpumpe	unbekannt	kd Scientific
Tischzentrifuge	Biofuge 15	Heraeus Sepatech
	Rotina 35R	Hettich
Ultraschallbad	Sonorex Super 10P	Bandelin
Ultraschalldesintegrator	Sonifier II W-450; konische Mikrospitze, Ø 5 mm, Titan-Legierung	Branson
Ultrazentrifuge	L90K; Rotor: SW41	Beckman Coulter
UV-Vis-NIR-Absorptions-spektrometer	Cary 5000	Varian

Tabelle 3.4: Verwendete Geräte mit Angabe des Gerätetyps, Modells und Herstellers.

3.4 Methoden

Die folgenden Unterkapitel behandeln die in der vorliegenden Dissertation verwendeten Methoden. Hierbei wird zwischen Methoden zur Probenpräparation und zur Probenanalyse unterschieden.

3.4.1 Probenpräparation

Die Probenpräparation beinhaltet mit der Ultraschallbehandlung und dem Schermischen zwei Techniken zur Herstellung von Kohlenstoffnanorohrsuspensionen sowie deren chirale Auftrennung durch die Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU) mit anschließender Fraktionierung der zentrifugierten Proben. Hinzu kommen mit Dialyse und Zentrifugenfiltration zwei Methoden zur weiteren Aufreinigung der bereits chiralitätsselektierten Proben und im Fall der Dialyse die Möglichkeit des Austausches von Dispergierungsmitteln auf der Nanorohroberfläche. Außerdem können durch Zentrifugation nicht dispergierte Nanorohrpartikel abgetrennt werden. Zuletzt ermöglichen zwei unterschiedliche Techniken der Nanorohrfilmherstellung (mit oder ohne Einbettung in ein Gel) die Immobilisierung und Untersuchung von Nanoröhren auf einer Glas- oder Siliziumoberfläche. Aufbau, Herstellung und Vermessung der Nanorohrfilme ohne Einbettung in ein Gel erfolgte unter Anleitung von Han Li.

3.4.1.1 Dispergierung durch Ultraschall

Die Beschallungsexperimente zur Herstellung von Nanorohr-Suspensionen erfolgten unter Eisbadkühlung mit dem in Tabelle 3.4 angegebenen Ultraschalldesintegrator von *Branson*. Hierzu wurde in 50 mL Falcon-Zentrifugenröhrchen jeweils ein Gemisch des zu dispergierenden Nanorohrrohmaterials und 1 %iger DOC-Lösung (5-9 mL) hergestellt. Die Spitze des Desintegrators wurde für das Beschallen ca. 1 cm in die Flüssigkeit eingetaucht (siehe Abb. 3.1 a). Besonders bei den verschiedenen, für diese Dissertation durchgeführten, Vergleichsexperimenten war eine möglichst identische Positionierung der Probe sehr wichtig. Dies galt ebenso für Experimente, bei denen der Beschallungsvorgang für eine Probenentnahme unterbrochen wurde. Sowohl die Beschallungsleistung, als auch die Pulsdauer wurden bei allen Experimenten konstant gehalten (Output Control 3; Duty Cycle 30 %), während die Beschallungszeiten je nach Experiment zwischen 5 min und 6 h variierten.

Die während des Beschallungsvorganges in die Probe abgegebenen Ultraschallwellen stellen eine einzigartige Form der Wechselwirkung zwischen Materie dar. Die hervorgerufenen chemischen Effekte stammen allerdings nicht von einer direkten Wechselwirkung mit Molekülen, da die Wellenlänge der Schallwellen im Bereich zwischen 10 und 0.01 cm liegt, was nicht molekularen Dimensionen entspricht. Statt einer direkten Kopplung mit dem akustischen Feld basieren die Effekte der Sonochemie auf der sogenannten akustischen Kavitation.

Dies bedeutet Bildung, Wachstum und implosiver Zerfall von Blasen in einer Flüssigkeit. Eine Kavitation konzentriert also die diffus in die gesamte Flüssigkeit abgegebene Energie der Schallwellen in einem kleinen Volumen, wodurch bei deren Zerfall sehr schnell große Energiemengen freigesetzt werden, was wiederum zu den beobachteten chemischen Effekten führt.^[110]

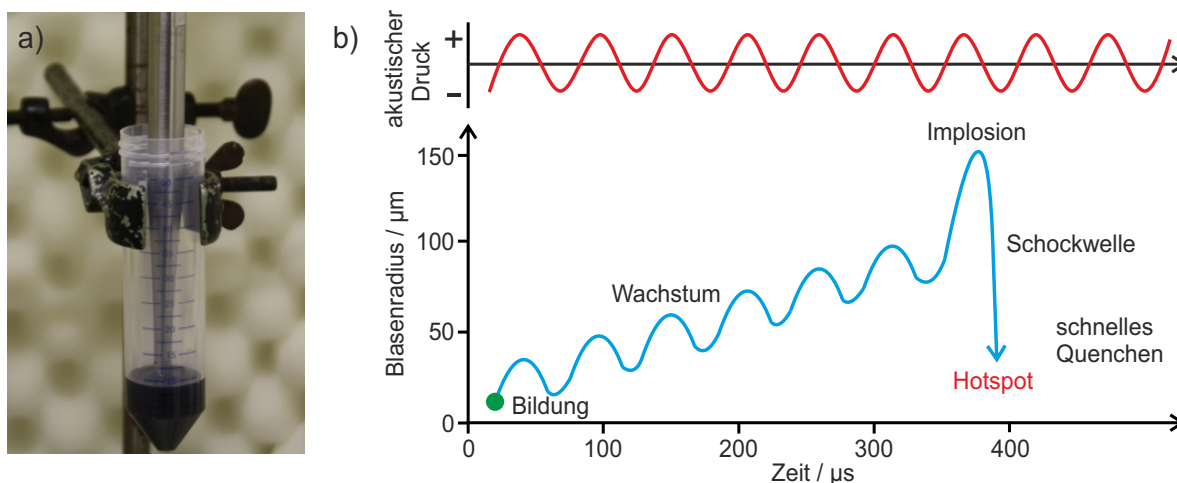


Abb. 3.1: Dispergierung durch Ultraschall; a) beschallte Nanorohrsuspension am Ultraschall-desintegrator; b) Bildung und Wachstum von Kavitationsblasen durch den akustischen Druck des Ultraschalls. Durch Implosion der Blasen entstehen Schockwellen und Hotspots. Gezeichnet nach Bang *et al.*^[111]

Abbildung 3.1 b) zeigt eine schematische Darstellung des Blasenradius von der Bildung bis zur Implosion in Abhängigkeit von der Zeit bzw. dem zeitlich oszillierenden, akustischen Druck (siehe oben), was in gleichen Zeitintervallen auch zu Oszillationen der Flüssigkeitsdichte führt. Die Frequenz des Ultraschalls liegt ungefähr zwischen 15 kHz und 10 MHz, wobei bei mit Metallspitzen versehenen Desintegratoren meist 20 oder 40 kHz und bei Ultraschallbädern meist 40 kHz verwendet wird.^[110,111]

Die Bildung von Kavitationsblasen ist in einer reinen Flüssigkeit äußerst schwierig, da hier keine Keimbildungsorte existieren. Inhomogene Punkte einer Flüssigkeit, wie Gaseinschlüsse in Spalten suspendierter Partikel oder kurzlebige Blasen früherer Kavitationsereignisse können hingegen als Ausgangspunkte für die Blasenbildung fungieren. Auch die Dynamik von Wachstum und Zerfall einer Kavitation hängt von der lokalen Umgebung ab. Es besteht beispielsweise ein deutlicher Unterschied zwischen Zerfall einer Blase in einer homogenen Flüssigkeit und nahe einer flüssig-fest-Phasengrenze.^[110]

Eine Blase in einer Flüssigkeit ist normalerweise sehr instabil. Durch die sich abwechselnden Kompressions- und Expansionszyklen der Schallwellen absorbiert sie jedoch kontinuierlich Energie. Dies verursacht ein Wachsen und Schrumpfen der Blase mit einem dynamischen Gleichgewicht zwischen dem Gas in der Blase und der umgebenden Flüssigkeit. Da das Wachsen der Blase während der Expansionsphase etwas schneller ist als das Schrumpfen in

der Kompressionsphase, steigt der Blasenradius über viele akustische Zyklen immer weiter an. Wie stark das Wachstum ist hängt allerdings von der Intensität/Amplitude des Ultraschalls ab. Bei sehr hoher Intensität kann ein einziger akustischer Zyklus ausreichen, da die Kavitation so schnell wächst, dass sie auch in der Kompressionsphase nicht mehr die Möglichkeit hat erneut zu schrumpfen. ^[110,112]

Nach einer bestimmten Anzahl an akustischen Zyklen kann die Kavitation eine resonante Größe erreichen, bei der die Energie des Schallfeldes sehr effektiv absorbiert werden kann. Diese Größe wird durch die Ultraschallfrequenz bestimmt. Allgemein gilt, dass kleinere Frequenzen größere Kavitationsblasen produzieren und deshalb bei deren Zerfall entsprechend größere Energiemengen freigesetzt werden. Bei 20 kHz liegt der kritische Blasendurchmesser beispielweise bei 170 μm . Die hohe Energieaufnahme bei dieser resonanten Blasengröße führt innerhalb eines Schallzykluses zu einem sehr starken Wachstum der Kavitationsblase. Danach kann sie nicht mehr so effektiv Energie absorbieren, was schließlich zum implosiven Zerfall der Blase führt. Da die Kompression von Gasen Hitze erzeugt und der Zerfall der Kavitation schneller ist als der Wärmetransport in der Flüssigkeit, entsteht ein kurzlebiger, lokalisierter Hotspot in der ansonsten kalten Umgebung. Diese Hotspots können eine Temperatur von ca. 5000 °C, einen Druck von ungefähr 500 atm und eine Erhitzungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit größer als 10^9 °C/s erreichen. Wie bei der Photochemie werden hierbei große Energiemengen in sehr kurzer Zeit freigesetzt. Allerdings werden die die Kavitation umgebenden Moleküle in diesem Fall thermisch und nicht elektronisch angeregt. ^[9,110,112] Wie bereits erwähnt besteht zwischen dem Zerfall einer Kavitation nahe einer flüssig-fest-Phasengrenze ein erheblicher Unterschied zum Zerfall in reinen Flüssigkeiten. Es gibt zwei unterschiedliche Mechanismen, welche die Effekte von Kavitationen in der Nähe von Oberflächen beschreiben: Flüssigkeitsströme und Schockwellen. Die Nähe zur Oberfläche führt beim Zerfall zu einer Verformung der Kavitation, was schnelle Flüssigkeitsströme mit Geschwindigkeiten größer als 100 m/s erzeugt. Die Schockwellen werden ebenfalls durch den Zerfall der Kavitationen verursacht. Sie führen zu Kollisionen der vorhandenen Partikel, wobei, abhängig von der Partikelgröße, Geschwindigkeiten größer als 140 m/s und Temperaturen von mehreren tausend °C erreicht werden können. ^[110,112,113]

3.4.1.2 Dispergierung durch den Schermischer

Die Experimente zur Dispergierung von Nanoröhren durch Schermischer wurden unter Eisbadkühlung mit dem in Tabelle 3.4 angegebenen Labormischer der Firma *Silverson* durchgeführt. Hierbei standen zwei verschiedene Mischvorrichtungen zur Verfügung (siehe Abb. 3.2 a; Statoren mit dazugehörigen Rotoren; Durchmesser 9.5 mm (links) und 15.8 mm (rechts)). Diese wurden bis einige Millimeter über dem spitz zulaufenden Boden der verwendeten 50 mL Falcon-Zentrifugenröhrchen in die jeweiligen Proben eingetaucht (siehe Abb. 3.2 b und Abb. 4.28 b). Analog zu den Beschallungsexperimenten war für eine gute Vergleichbar-

keit der Messdaten auch hier eine möglichst identische Positionierung der Proben von großer Bedeutung. Bei Vergleichsmessungen mit beschallten Proben wurden beim Schermischen bezüglich Probenvolumen, Nanorohrkonzentration und Tensidkonzentration die gleichen Suspensionen sowie die gleiche Dauer des Mischvorganges verwendet. Die Drehgeschwindigkeit lag bei all diesen Messungen bei 9700 rpm. Bei weiteren Messungen zur genaueren Untersuchung der Dispergierungseffizienz wurden auch andere Parameter wie Viskosität des Mediums (1-16 mPas durch verschiedene Konzentrationen von OptiPrep), Probenvolumen (5-14 mL) und Drehgeschwindigkeit (4000-10000 rpm) variiert.

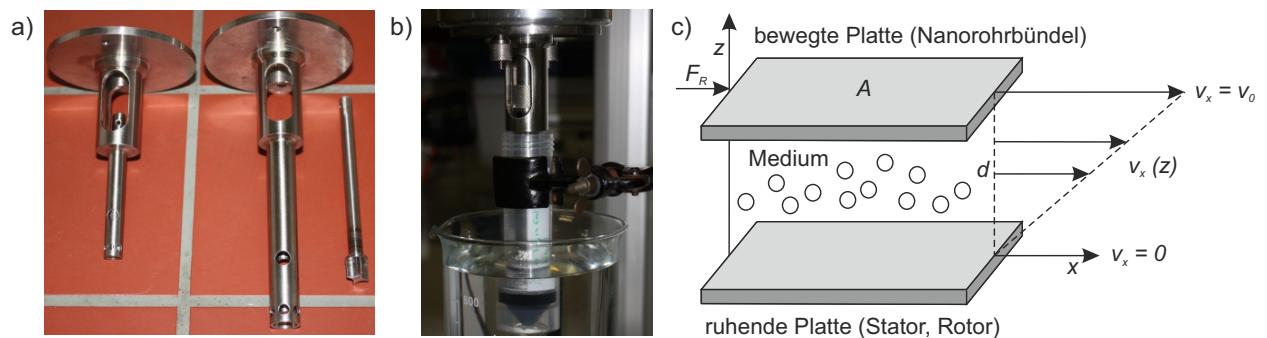


Abb. 3.2: Dispergierung durch Schermischen; a) verwendete Mischvorrichtungen bestehend aus Statoren und Rotoren; Durchmesser 9.5 mm (links) und 15.8 mm (rechts); b) Nanorohrsuspension am Schermischer; c) lineares Geschwindigkeitsprofil einer Flüssigkeit zwischen einer durch die Reibungs- oder Scherkraft F_R bewegten Platte und einer ruhenden Platte. Gezeichnet nach Job und Rüffler^[114]

Das Arbeitsprinzip des aus Rotor und Stator bestehenden Schermischers zur Herstellung von Suspensionen, Emulsionen oder anderen Mischungen lässt sich in vier Stufen unterteilen. Zuerst wird durch die hohe Drehgeschwindigkeit des Rotors eine Saugkraft erzeugt, welche das Medium und die zu suspendierende Substanz vom Boden eines Gefäßes axial nach oben in den Stator saugt. Im Stator werden Partikel durch die Zentrifugalkraft nach außen gedrückt, wo sie im Spalt zwischen Rotor und Statorinnenwand zerkleinert werden. Die für die Dispergierung von CNTs wichtige, dritte Stufe ist ein starkes hydraulisches Scheren. Hierbei wird die Suspension mit hoher Geschwindigkeit durch die Löcher des Stators nach außen gedrückt, wo sie radial auf die Gefäßwand trifft und so wieder dem Gemisch zugeführt wird. Das Ausmaß der dabei entstehenden Scherkräfte wird durch Größe und Anzahl der Löcher beeinflusst (möglichst viele Löcher mit geringem Durchmesser für hohe Scherkräfte). Da von unten kontinuierlich neue Suspension in den Stator gesaugt wird, entsteht ein Mischzyklus, welcher durch den Zirkulationsweg der Flüssigkeit die Oberfläche nur geringfügig aufwirbelt. Dies ist für eine möglichst geringe Luftbeimischung von Bedeutung.^[115]

Die bei der dritten Stufe erzeugten Reibungs- oder Scherkräfte F_R können mit dem Modell einer sich bewegenden Platte über einer ruhenden Platte beschrieben werden (siehe

Abb. 3.2 c). Letztere lässt sich mit den Kanten der Statorlöcher vergleichen, durch welche die im Medium vorhandenen Nanorohraggregate (diese entsprechen in diesem Fall der bewegten Platte) mit der durch den Rotor erzeugten Fließgeschwindigkeit v_0 hindurchgedrückt werden. Die Bewegung wird dabei durch die innere Reibung des sich zwischen den beiden Platten befindlichen Mediums gehemmt. Deshalb ist die Reibungskraft F_R notwendig, um die Platte mit der Fläche A mit der Geschwindigkeit v_0 zu bewegen. Die Flüssigkeit zwischen den Platten bildet dabei ein lineares Geschwindigkeitsprofil $v_x(z)$ in Abhängigkeit vom vertikalen Abstand z von der ruhenden Platte aus. Einzelne Schichten der Flüssigkeit bewegen sich dabei umso schneller, je näher sie der oberen Platte sind. Wechselt ein Flüssigkeitsmolekül zwischen den einzelnen Schichten, ist dies mit einem Impulstransport senkrecht zur Bewegungsrichtung verbunden. Diese Wechselwirkungen sind die oben schon erwähnte innere Reibung der Flüssigkeit. Der gesamte Vorgang lässt sich nach Job und Rüdiger mit der folgenden Formel beschreiben:

$$F_R = \eta A \frac{\Delta v_x(z)}{\Delta z} \quad (3.1)$$

Hierbei ist die Proportionalitätskonstante η die Viskosität des Mediums. Das Geschwindigkeitsprofil lässt sich näherungsweise auch mit $\Delta v_x(z)/\Delta z = v_0/d$ vereinfachen. Dadurch ergibt sich die folgende Formel:

$$F_R = \eta A \frac{v_0}{d} \quad (3.2)$$

Hierbei ist d der Abstand zwischen den beiden Platten. Es zeigt sich, dass die beim Schermischen auf die Nanorohraggregate wirkenden Kräfte von der Fließgeschwindigkeit, der Größe der Aggregate, der Viskosität des Mediums und umgekehrt proportional vom Abstand, mit dem die Aggregate an den Statorlöchern vorbeigedrückt werden, abhängen. Eine Umstellung nach v_0 führt zu folgender Gleichung:

$$v_0 = \frac{F_R d}{\eta A} \quad (3.3)$$

Werden Reibungskräfte, Abstand und Fläche der Partikel konstant gehalten, hängt die Fließgeschwindigkeit des Mediums und damit auch die der gescherten Nanorohraggregate umgekehrt proportional von der Viskosität des Mediums ab. ^[114,116]

3.4.1.3 Chirale Anreicherung durch Dichtegradientenultrazentrifugation und Fraktionierung

In den folgenden Abschnitten wird das Vorgehen für die Anreicherung von (6,5)-Röhren durch Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU) erläutert. Auch die in den Gelfilmen verwendeten (6,4)-Röhren wurden mit dieser Methode erhalten. Für die Anreicherung wurde in 1 m%iger DOC-Lösung beschalltes CoMoCAT-Material verwendet (Volumen: 5-6 mL; Nano-

rohrkonzentration: ca. 1-3 mg/mL; Beschallungsdauer 3-5 h; Output Control 3; Duty Cycle 30 %). Bei anderen Anreicherungen wurden das Schermischen zur Herstellung der Nanorohrsuspensionen, andere Nanorohrmaterialien oder auch andere Beschallungszeiten verwendet. Das weitere Vorgehen blieb jedoch bei allen Tensidproben immer identisch.

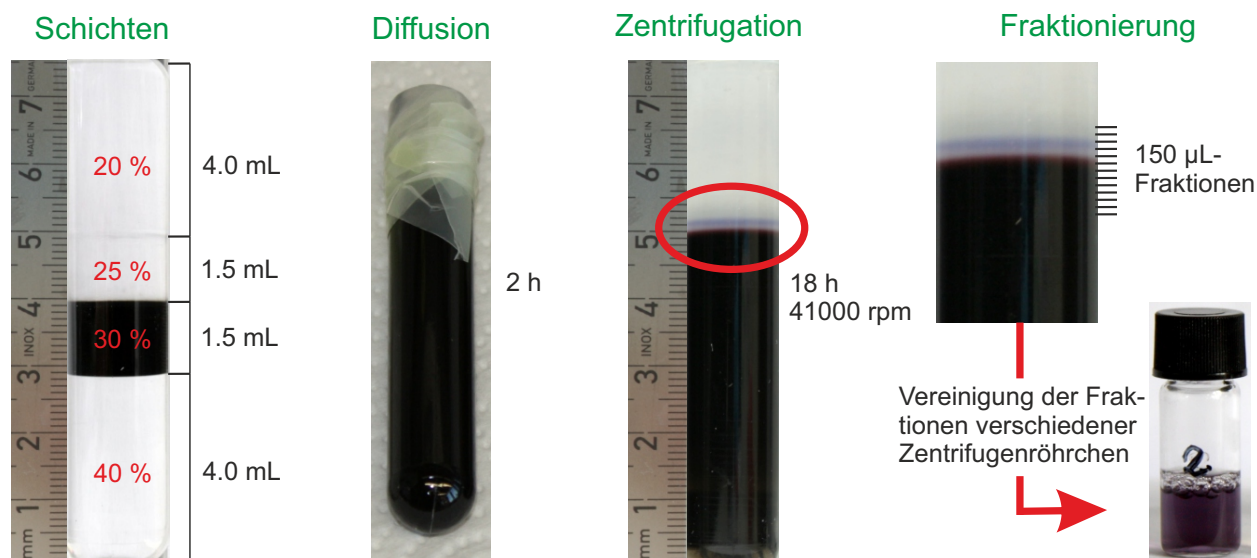


Abb. 3.3: Anreicherung von (6,5)-Röhren durch DGU und Fraktionierung; Schichten: Zentrifugenröhrchen mit vier unterschiedlich dichten Schichten, Angabe des Iodixanolanteils (rot) und des Volumens (schwarz) jeder Schicht; Diffusion: nach dem Schichten verschlossene und um 90° gedrehte Probe; Zentrifugation: Probe nach der Chiralitätstrennung in der Ultrazentrifuge, das rote Oval markiert den Bereich der gewünschten (6,5)-Röhren; Fraktionierung: Auftrennung der Probe in 150 µL große Fractionen. Anschließend wurden die Fractionen mehrerer Zentrifugenröhrchen vereinigt.

Abbildung 3.3 zeigt die einzelnen Schritte der (6,5)-Anreicherung nach Herstellung der jeweiligen Nanorohrsuspensionen. Zunächst wurde in Zentrifugenröhrchen (siehe Tab. 3.3) ein Stufengradient geschichtet (meist sechs Probenröhrchen bzw. ein Referenzgradient für die Absorptionsmessungen).^[22,67] Dieser bestand aus vier Schichten mit nach oben abnehmender Dichte. Das verwendete Rezept stammt von J. Crochet in Anlehnung an eine Veröffentlichung von Yanagi *et al.*^[117]

Die in rot geschriebenen Prozentangaben geben die Iodixanolmassenkonzentration (w/V) der jeweiligen Schicht an (Struktur von Iodixanol siehe Abb. 3.4). Diese wurden durch entsprechende Mischungen aus dem Dichtegradientenmedium Optiprep (siehe Tab. 3.2) und HPLC-Wasser erhalten. Die zweite Schicht enthielt die jeweilige Nanorohr-Suspension mit 0.5 m% DOC und jeweils 1 m% SC und SDS, bezogen auf den Wasseranteil. In den anderen drei Schichten wurde jeweils ein Tensidanteil von je 1.5 m% SC und SDS gelöst.

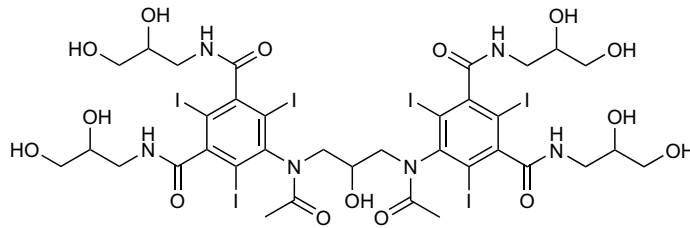


Abb. 3.4: Struktur von Iodixanol. Die mit Erhöhung der Iodixanolkonzentration im Zentrifugenröhrchen nach unten ansteigende Dichte ermöglicht die Durchmesserauftrennung der Nanoröhren.^[118]

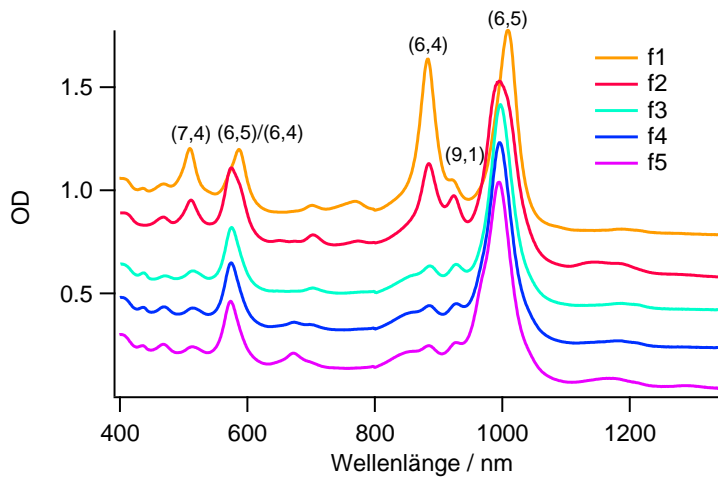


Abb. 3.5: Absorptionsspektren einer (6,5)-Anreicherung. Fraktion 1 enthält bei Annahme ähnlicher Absorptionsquerschnitte ähnliche Konzentrationen an (6,4)- und (6,5)-Röhren. Die Fraktionen drei und vier sind bei dieser Probe die Fraktionen mit dem höchsten Anteil an (6,5)-Röhren. Das Spektrum der fünften Fraktion zeigt zunehmend Signale bei 680 und 1180 nm sowie eine Schulter auf der linken Seite des (6,5)-S₁-Signals.

Die fertig geschichteten Proben wurden für 2 h zur Diffusion hingelegt und anschließend mit der Ultrazentrifuge von *Beckman Coulter* (siehe Tab. 3.4) für 18 h bei 41000 rpm zentrifugiert. Bei dieser sogenannten isopyknischen Zentrifugation nehmen Partikel durch Einfluss der Zentripetalkräfte in dem sich bildenden Dichtegradienten die Position ein, die ihrer eigenen Schwimmdichte entspricht. Durch einen passenden Dichtegradienten können verschiedene Röhrenarten im Zentrifugenröhrchen räumlich nach ihrer jeweiligen Schwimmdichte getrennt werden.^[82,119] Abbildung 3.3 (zweite von rechts) zeigt ein Zentrifugenröhrchen nach der Ultrazentrifugation. Das rote Oval markiert den Bereich mit den gewünschten (6,5)-Röhren. Die Röhren mit kleinerem Durchmesser befinden sich hierbei ganz oben im Gradienten, während die größeren Durchmesser, sowie gebündelte Röhren eine größere Schwimmdichte besitzen und dadurch im Gradienten weiter unten liegen.^[118] Der markierte Bereich wurde durch Fraktionierung mit einer Spritzenpumpe von *kd Scientific* und Fluoriniert, welches unten in das Röhrchen gepumpt wurde und so das Abtragen einzelner Schichten er-

möglichte, in je acht bis zehn 150 μL -Fraktionen aufgetrennt. Die Probenzusammensetzung wurde anschließend durch Absorptionmessungen bestimmt. Ein größeres Probenvolumen konnte durch Vereinigung von Fraktionen mehrerer Zentrifugenröhrchen erreicht werden. Abbildung 3.5 zeigt die Absorptionsspektren der ersten fünf Fraktionen einer (6,5)-Anreicherung. Fraktion 1 enthält bei Annahme ähnlicher Absorptionsquerschnitte ähnliche Konzentrationen an (6,4)- und (6,5)-Röhren. Diese Proben wurden für die entsprechenden Gelfilme verwendet. Da die S_2 -Signale nur 12 nm auseinander liegen, zeigt das Spektrum bei einem Maximum von 590 nm ein Doppelsignal. Ab Fraktion zwei verringert sich der Anteil an (6,4)-Röhren und das (6,5)- S_1 -Signal zeigt eine Verbreiterung und eine Blauverschiebung. Dies wird vermutlich durch eine Auftrennung der links- und rechtsdrehenden (6,5)-Röhren verursacht.^[120] Die Fraktionen drei und vier sind bei der gezeigten Probe die Fraktionen mit dem höchsten Anteil an (6,5)-Röhren. Die Probenqualität der darauffolgenden Fraktion ist schon deutlich geringer, da zunehmend auch Röhren anderer Chiralität vorhanden sind. Für Testmessungen sind solche Proben allerdings trotzdem gut geeignet.

3.4.1.4 Dialyse

Die Dialysen wurden mit den vier in Tabelle 3.3 angegebenen Dialyseschläuchen aus Zelluloseester durchgeführt. Das Volumen der ersten beiden Schläuche, welche sich lediglich in der Porengröße unterscheiden (3.5 kD bzw. 50 kD), wurde durch Variation der Schlauchlänge an das jeweilige Probenvolumen angepasst (meist einige hundert Mikroliter). Das Auslaufen der Probe wurde durch zwei Klammern an beiden Schlauchenden verhindert (siehe Abb. 3.6 a). Als Dialysegefäße wurden 50 mL Falcon-Zentrifugenröhrchen mit einem entsprechenden Rührfisch für eine gleichmäßige Durchmischung verwendet. Die Dialysezeit lag zwischen mehreren Stunden und einigen Tagen, wobei das Dialysemedium in regelmäßigen Abständen ausgetauscht wurde. Da die Schläuche für Nanoröhren nicht völlig undurchlässig sind, ist das Verfahren auch immer mit einem Röhrenverlust verbunden. Oft führt eine Volumenzunahme innerhalb des Schlauches während der Dialyse zu einer zusätzlichen Verringerung der SWNT-Konzentration.



Abb. 3.6: Verwendete Dialyseschläuche; a) geklammerter Dialyseschlauch in einem Falcon-Zentrifugenröhrchen; b) Float-A-Lyzer-Modelle (50 kD bzw. 100 kD) mit Schraubverschluss; c) Float-A-Lyzer-Dialyseschlauch mit Schaumstoffring in einem Becherglas.

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen Dialyseschläuchen haben die beiden Float-A-Lyzer-Modelle (50 kD bzw. 100 kD; siehe Abb. 3.6 b) ein nicht veränderbares Volumen von 1 mL. Ein weiterer Unterschied liegt in dem auf der Oberseite vorhandenen Schraubverschluss. Dadurch wurde die Untersuchung der Probe während der Dialyse möglich. Zudem konnte der Verlauf des Dialysevorganges genauer verfolgt und unterschiedliche Porengrößen besser verglichen werden. Aufgrund des Durchmessers des zum Schwimmen nötigen Schaumstoffringes (siehe Abb. 3.6 c) wurden Bechergläser als Dialysegefäße verwendet.

3.4.1.5 Zentrifugfiltration

Die Zentrifugfiltration diente zur Entfernung von Iodixanol für die Herstellung von Nanorohrgelfilmen. Hierzu wurden Zentrifugalfilter der Firma *Millipore* (siehe Tab. 3.3) zusammen mit einer Tischzentrifuge der Firma *Hettich* (siehe Tab. 3.4) verwendet. Abbildung 3.7 a) zeigt einen der verwendeten Zentrifugalfilter. Die Filtereinheiten (Porengröße 100 kD), welche links und rechts im rot markierten Bereich angebracht sind, reichen nicht bis zum Boden, sodass unabhängig von der Zentrifugationszeit immer ein Restprobenvolumen von ca. 30 μL zurückbleibt. Die schematische Darstellung in Abbildung 3.7 b) zeigt den Ablauf eines Filtrationsvorganges. Die zu reinigende Nanorohrsuspension (meist 30 μL) wurde mit einer entsprechenden Tensidlösung verdünnt, in ein Auffangröhrchen eingesetzt und anschließend zentrifugiert. Die Zentrifugationszeit lag bei 12 min bei einer Drehzahl von 4000 rpm. Die Filter sind durchlässig für Tenside und Iodixanol, sodass während eines Filtrationsvorganges die Tensidkonzentration konstant gehalten bzw. das Tensid ausgetauscht und die Iodixanolkonzentration verringert werden konnte. Durch mehrfache Durchführung des Vorganges konnte die Effizienz des Verfahrens noch erheblich gesteigert werden.

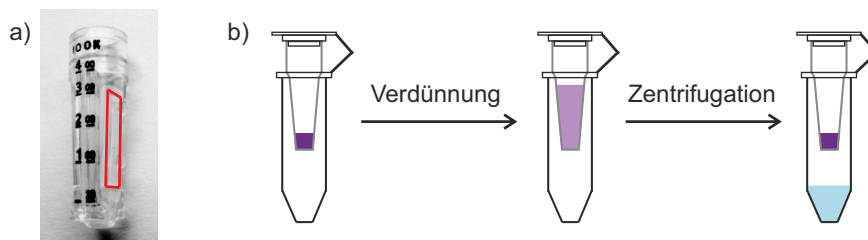


Abb. 3.7: Zentrifugfiltration zur Entfernung von Iodixanol; a) Bild eines Zentrifugalfilters. Die Filtereinheiten befinden sich links und rechts im rot markierten Bereich; b) Schematische Darstellung eines Filtrationsvorganges. Die Iodixanolkonzentration wird dem verwendeten Verdünnungsfaktor entsprechend verringert.

3.4.1.6 Zentrifugation

Die Zentrifugationen zur Abtrennung von Katalysatorpartikeln oder großen Aggregaten aus Nanorohrsuspensionen wurden in der Tischzentrifuge der Firma *Heraeus Sepatech* durchgeführt (siehe Tab. 3.4). Als Zentrifugengefäße dienten 1.5 mL Eppendorfröhrchen. Die Zen-

trifugationszeit lag zwischen 30-60 min bei einer Drehzahl von 14000 rpm. Nach den Zentrifugationen wurden die Überstände der jeweiligen Suspensionen abpipettiert.

3.4.1.7 Herstellung gelfreier Nanorohrfilme

Die Herstellung von gelfreien Nanorohrfilmen erfolgte mit der auf der linken Seite von Abbildung 3.8 dargestellten Versuchsanordnung. Die wässrige Nanorohrprobe wurde hierbei an der mit dem grünen Pfeil markierten Stelle in die Öffnung zwischen Siliziumwafer (siehe Tab. 3.3) und Deckglas pipettiert. Die in dem Zwischenraum entstehende konvexe Form der Probenphasengrenze bestimmt auch das Muster des durch Verdampfung des Wassers entstehenden Nanorohrfilms. Der Verdampfungsvorgang wurde mit dem in Tabelle 3.4 aufgeführten Lichtmikroskop der Firma *Olympus* beobachtet und teilweise als Bild- und Videomaterial aufgezeichnet. Die Glasträger dienen zur Fixierung des Siliziumwafers und bestimmten zudem den Abstand zwischen Siliziumwafer und Deckglas. Dieser betrug ca. 0.5 mm (siehe Abb. 3.8 rechts). Eine Vergrößerung des Probenbereichs zeigt die konkave Form des Probenmeniskus. Beim Verdampfen des Wassers steigt die Konzentration von Röhren und Dispergierungsmittel an den Rändern des Meniskus in Richtung von Wafer bzw. Deckglas an und beides scheidet sich ringförmig auf den Oberflächen ab.^[121]

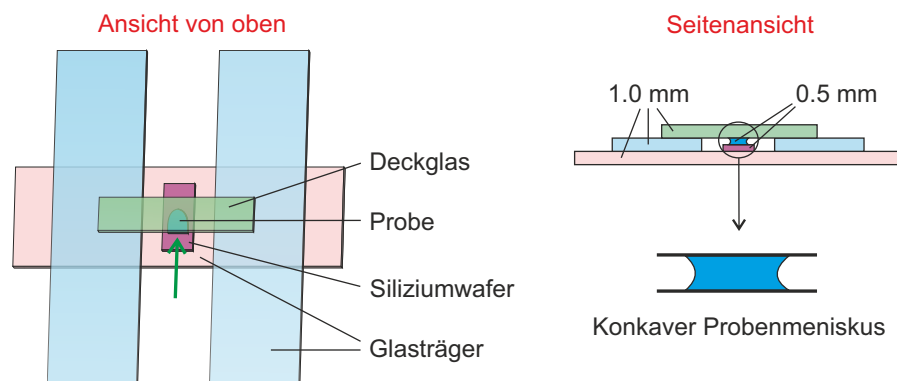


Abb. 3.8: Herstellung von gelfreien Nanorohrfilmen auf Siliziumwafern. Die Probe befindet sich zwischen Siliziumwafer und Deckglas. Glasträger und Deckglas sind zur besseren Veranschaulichung der Versuchsanordnung in verschiedenen Farben dargestellt. Die Längenangaben auf der rechten Seite geben die Dicke der jeweils markierten Schicht an.

Abbildung 3.9 a) zeigt die schematische Darstellung eines ca. 100 μm langen Abschnittes eines Siliziumwafers nach dem Verdampfen des Wassers. Die ringförmigen Abscheidungen von Partikeln an der Oberfläche (schwarz markiert), welche bei stark vergrößerter Darstellung als Streifenmuster erscheinen, sind auf den sogenannten Kaffeeing-Effekt zurückzuführen. Sowohl die Abstände zwischen den einzelnen Streifen (A) als auch die Breite der Streifen (B) liegen meist im Bereich von ca. 10 μm und sind unter anderem von der Partikelkonzentration der verwendeten Probe abhängig.^[122]

Im folgenden Abschnitt wird der Mechanismus des Kaffeering-Effektes kurz erklärt (siehe Abb. 3.9 b). Für ausführlichere Erklärungen soll an dieser Stelle nur auf weitere Literatur verwiesen werden.^[121,123]

Wenn das Lösungsmittel an der Kontaktlinie (blaue Kurve) des Probenmeniskus verdunstet, bringt konvektiver Transport die in der Suspension vorhandenen Partikel zur Kontaktlinie, wo sie sich an der Oberfläche anlagern. Unebenheiten auf der Oberfläche erzeugen eine Reibungskraft F , welche zusammen mit der Oberflächenspannung des Mediums γ_F die Position der Kontaktlinie an einem Punkt festhält. Mit zunehmender Verdampfung der Mediums bauen sich immer größere Kapillarkräfte γ_L auf, was schließlich zu einem Sprung der Kontaktlinie führt. Diese wird an einem neuen Punkt der Oberfläche festgehalten. An dieser Position beginnt dann die Bildung eines neuen Ringes. Viele Wiederholungen dieses Vorganges führen zum beschriebenen Streifenmuster auf der Oberfläche.^[122]

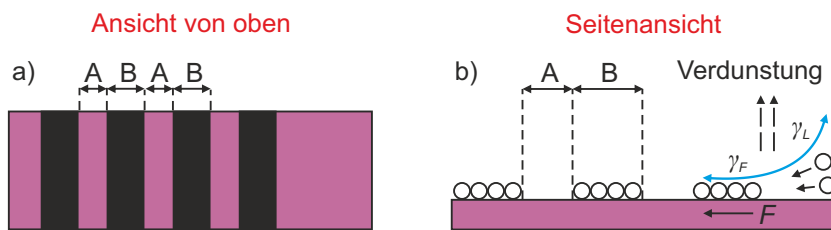


Abb. 3.9: Schematische Darstellungen von a) Ergebnis und b) Mechanismus des Kaffeering-Effektes nach bzw. während der Verdunstung des Lösungsmittels. Die Abstände zwischen den Streifen (A) und die Breite der Streifen (B) liegen meist im Bereich von ca. 10 μm . Gezeichnet nach Engel *et al.*^[122]

3.4.1.8 Herstellung gelhaltiger Nanorohrfilme

Die Nanorohrgelfilme wurden mit der links in Abbildung 3.10 dargestellten Versuchsanordnung hergestellt. Hierbei wurde eine mit einem 8 mm großen Loch versehene Silikonmatte mit Vakuumfett auf einem Deckglas der Firma *Menzel* fixiert (siehe Tab. 3.3).

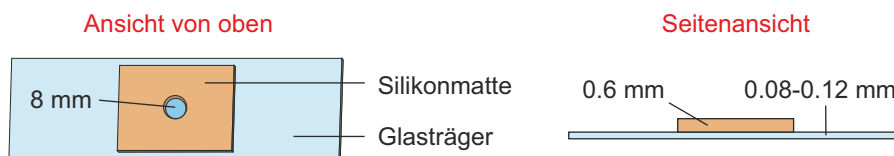


Abb. 3.10: Herstellung von Nanorohrgelfilmen auf Glaträgern. Eine konstante Form und Dicke der Gelfilme wird durch Verwendung einer mit einem Loch versehenen Silikonmatte erreicht. Die Längenangaben auf der rechten Seite geben die Dicke von Glaträger und Silikonmatte an.

Um eine gute Messbarkeit der Gelfilme zu gewährleisten wurden Glaträger mit einer sehr geringen Dicke von nur 0.08-0.12 mm (siehe Abb. 3.10 rechts) verwendet, was allerdings die

Handhabung der fertigen Filme erschwerte. Die Dicke der Silikonmatte betrug 0.6 mm, was zu einer Lochvolumen von ca. 30 μL führt. Durch Verwendung eines konstanten Probenvolumens konnten Gelfilme mit konstanter Form und Schichtdicke erhalten werden. Nach der Trocknung des Gelfilms wurde die Silikonmatte entfernt und der Glasträger gereinigt.

3.4.2 Probenanalyse

Die beiden wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Probenanalyse sind Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie. Sie ermöglichen sowohl Aussagen über Zusammensetzung und Qualität der Nanorohrproben als auch über Konzentration oder eine möglicherweise vorhandene Aggregation der Röhren. Eine weitere wichtige Messmethode zur Ermittlung der Probenzusammensetzung ist die Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie. Der Aufbau der Messapparatur, sowie die Durchführung der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Messungen erfolgte durch Tilman C. Hain. Sowohl Messaufbau als auch Programmierarbeiten in LabView und erste Testmessungen zur orts aufgelösten Photolumineszenz in einem Zentrifugenröhrchen wurden im Rahmen eines Forschungspraktikums zusammen mit Jens Giegerich durchgeführt. Die Methode wurde während des weiteren Verlaufs der Arbeit zwar nicht mehr benötigt, soll aber noch für zukünftige Messungen im Bereich der Probenpräparation bzw. Probenanalyse Verwendung finden. Die Rasterelektronenmikroskopie, eine weitere Methode zur Probenanalyse, wurde von Han Li durchgeführt.

3.4.2.1 Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden mit dem in Tabelle 3.4 aufgeführten Absorptionsspektrometer der Firma *Varian* durchgeführt. Das Gerät hat einen Messbereich von 175-3300 nm, wobei im UV-Bereich mit einer Deuteriumlampe, im sichtbaren Bereich mit einer Halogenlampe und im IR-Bereich mit einer Quecksilberlampe gemessen wird. Ein Detektor-, Gitter- und Filterwechsel bei 800 nm führt zu einem Sprung an der entsprechenden Stelle des Absorptionsspektrums, welcher durch eine separat durchgeführte Hintergrundmessung korrigiert wird.

Die Messungen an Kohlenstoffnanorohrproben wurden in einem Wellenlängenbereich von 400-1350 nm mit einem Messintervall von 1 nm und einer Integrationsdauer von 0.1 s/nm durchgeführt. Lediglich die in Kapitel 7 erläuterten Messungen an Iodixanol erfolgten im UV-Bereich (200-400 nm bzw. 200-1350 nm). Aufgrund des bei vielen Messungen sehr niedrigen zur Verfügung stehenden Probenvolumens wurden alle Messungen an flüssigen Proben, inklusive der im nächsten Unterkapitel beschriebenen PL-Spektren, in 105.250-QS-Küvetten der Firma *Hellma*[®] durchgeführt (Schichtdicke: 1 cm; Probenvolumen: mindestens 130-140 μL).

Das Verhältnis der Intensität eines Lichtstrahls I nach einer Probe zur Intensität des einfallenden Lichtstrahls I_0 bei einer gegebenen Frequenz wird als Transmission T bezeichnet:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.4)$$

Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt die exponentielle Intensitätsabnahme des Lichtstrahls auf dem Weg durch eine Probe:

$$I = I_0 10^{-\epsilon[c]l} \quad (3.5)$$

Hierbei ist l die Strecke durch eine Probe, c die Konzentration der absorbierenden Teilchen und ϵ der molekulare Absorptionskoeffizient. Die dimensionslose Größe A wird als Absorption oder auch optische Dichte bezeichnet. Sie wird bei allen Absorptionsspektren der vorliegenden Arbeit verwendet und hat zu Intensitätsabnahme und Transmission folgende Zusammenhänge:^[101]

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T = \epsilon[c]l \quad (3.6)$$

Bei Nutzung von Wasser als Medium zeigen die Spektren einer Nanorohrprobe zusätzlich zu den Röhrensensignalen immer auch einen Hintergrund von der Wasserabsorption. Da das Iodixanol aus der DGU die Absorptionsspektren zusätzlich beeinflusst, war ein Wasserspektrum als Referenz meist nicht ausreichend. Stattdessen wurde als Referenzmessung ein entsprechender DGU-Referenzgradient ohne Nanoröhren benötigt. Aufgrund der dadurch entstehenden Ungenauigkeiten beim Hintergrundabzug wurde dieser nicht direkt bei der Messung vom Spektrum abgezogen, sondern separat gemessen und hinterher bei der Auswertung der Daten berücksichtigt. Da der Sprung bei 800 nm, abhängig von der jeweils gemessenen Probe, keine konstante Höhe aufweist, führt dies trotz Hintergrundkorrektur in vereinzelt Spektren an dieser Stelle zu einem Restsignal.

3.4.2.2 Photolumineszenzspektroskopie

Die PL-Spektren an Kohlenstoffnanoröhren wurden mit dem in Abbildung 3.11 dargestellten Aufbau gemessen. Die verwendeten Geräte (Laser, Spektrograph und CCD-Kamera) sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Das für den S_2 -Übergang von (6,5)-Röhren resonante 568 nm Anregungslicht des Lasers (grün dargestellt) wurde vom dichroitischen Spiegel (Reflexion von Wellenlängen < 900 nm) reflektiert und mit einem *MPlan* 10-fach Objektiv von *Olympus* (NA=0.23) auf die Probe fokussiert (Anregungsleistung vor dem Objektiv: ca. 5-7 mW). Die von der Probe ausgehende Photolumineszenz (rot dargestellt) wurde mit demselben Objektiv gesammelt und nach dem dichroitischen Spiegel mit einer Sammellinse auf den Eingangsspalt des Spektrographen fokussiert. Der 850 nm Langpass filterte gestreutes Anregungslicht.

Die Messungen erfolgten mit der *WinSpec/32* Software (Version: 2.6.14.0) von Princeton Instruments. Die Zentralwellenlänge des Gitters (300 Linien/mm, Blazewellenlänge 750 nm) lag bei Standard-PL-Messungen zwischen 980-1000 nm bei einer Integrationszeit zwischen 1-

10 s. Die Intensitätswerte der mit 1024x256 Pixel versehenen CCD-Kamera wurden vertikal gebinnt. In x-Richtung wurden dementsprechend die Wellenlängenpositionen der jeweiligen 1024 horizontalen Pixel und in y-Richtung die jeweils dazugehörigen, vertikal gebinneten Intensitätswerte ausgelesen. Die so erhaltenen Messungen wurden anschließend noch auf Detektor- und Gittereffizienz korrigiert.

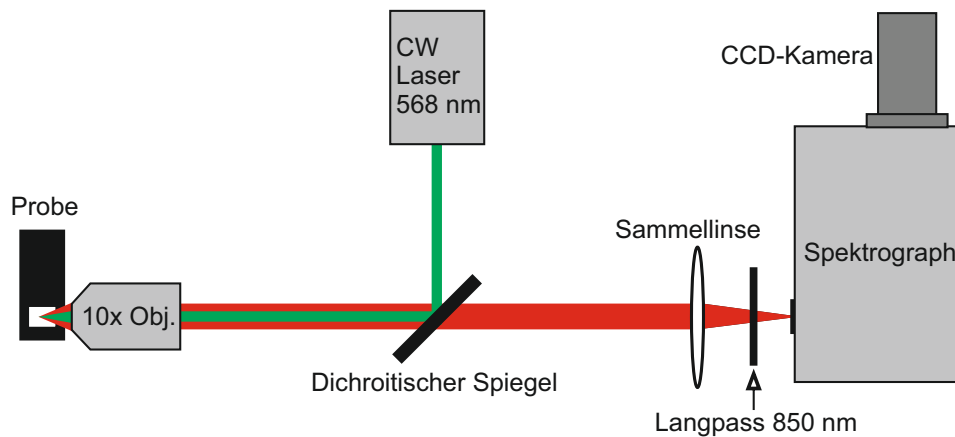


Abb. 3.11: Photolumineszenz-Messaufbau

3.4.2.3 Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie

Die PLE-Karten wurden mit Hilfe einer Superkontinuumlichtquelle (*SuperK EXTREME EXR-15*) von *NKT Photonics* erstellt. Zur Einstellung des Anregungslichtes während der Messung diente eine *SuperK Varia* Filterbox der Firma *NKT Photonics*. Die Fokussierung auf die Probe erfolgte mit einem 20-fach Objektiv ($NA=0.45$) von *Nikon*. Zur Detektion des Signals wurden ein *A-SR-303i-B-SIL Shamrock 303i* Spektrograph (300 Linien/mm, Blazewellenlänge 1200 nm) und ein *A-DU491A-1.7 iDus PDA* InGaAs-Detektor (1024x1 Pixel) von *Andor* verwendet.

An den gezeigten Messungen wurden zudem folgende Korrekturen durchgeführt: Hintergrund (Dunkelrauschen), Anregungsleistung (durch Powermetermessung), Detektor- und Gittereffizienz sowie auf der Anregungsseite der Einfluss des dichroitischen Strahlteilers.

3.4.2.4 Ortsaufgelöste Photolumineszenz

Der Messaufbau für die ortsaufgelösten Photolumineszenzmessungen in Zentrifugenröhrchen ist bis auf Objektiv und Probenhalter identisch mit dem Messaufbau der PL-Messungen (vgl. Abb. 3.11 und 3.12), weshalb auf diesen Teil des Messaufbaus an dieser Stelle nicht mehr eingegangen wird. Anstatt den Laserstrahl direkt auf die Probe zu fokussieren, wurde dieser in eine Multimodefaser (FC/PC 100UM) eingekoppelt. Dies war notwendig, um die Höhe des Laserstrahls an die variable Höhe des, auf einem verfahrbaren Objektstisch befestigten (siehe Tab. 3.4), Objektivs anzupassen. Die zweite Möglichkeit wäre gewesen, die Höhe der Probe

anstatt der des Objektivs zu variieren. Um die Probe während der Messung nicht bewegen zu müssen, wurde jedoch der dargestellte Messaufbau gewählt.

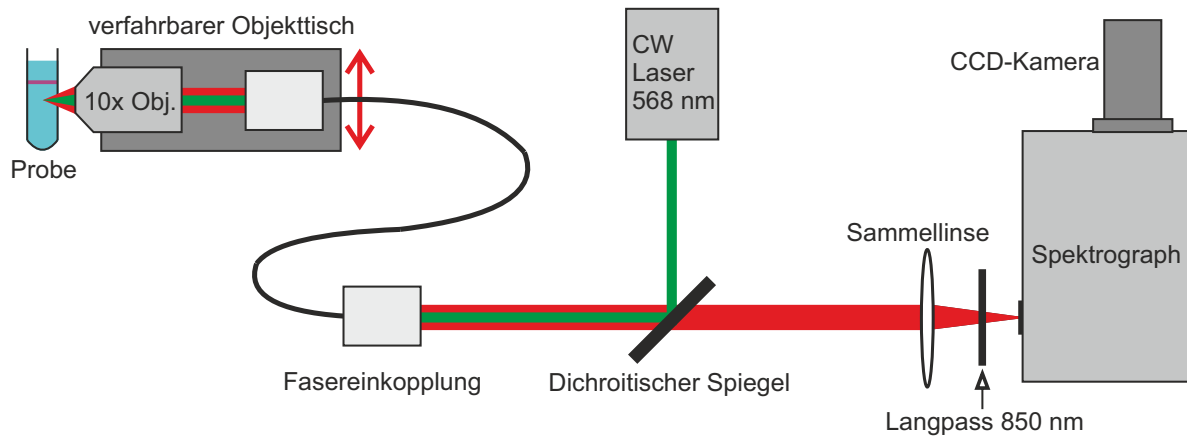


Abb. 3.12: Messaufbau für die Messung orts aufgelöster Photolumineszenz in Zentrifugenröhrchen.

Für die Ein- und Auskopplung des Lasers wurde ein Cage-System mit je einer zweidimensional verstellbaren Faserhalterung und einer Linse verwendet (siehe Abb. 3.13). Letztere fokussierte den Laserstrahl bei der Einkopplung auf den Fasereingang bzw. machte ihn bei der Auskopplung wieder parallel. Das galt umgekehrt auch für das vom Objektiv nach der Anregung von der Probe gesammelte PL-Signal. Der parallele Laserstrahl wurde wie bei den PL-Messungen mit einem *MPlan* 10-fach Objektiv von *Olympus* auf die Probe fokussiert.

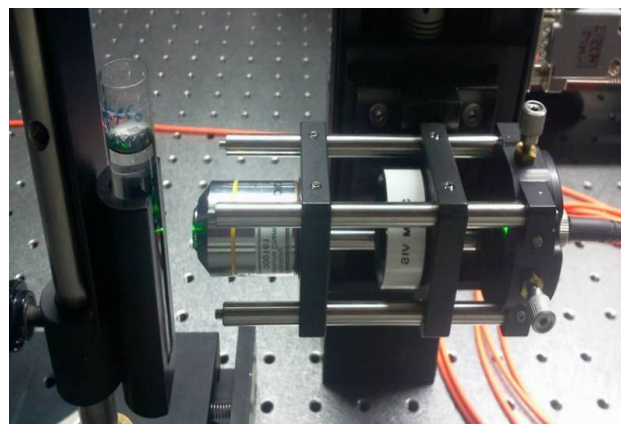


Abb. 3.13: Bild von Probenhalter und Cage-System. Letzteres ist an dem vertikal ausgerichteten Objektisch fixiert und besteht aus Faserhalterung, Linse und Objektiv.

Die Durchführung der Messungen erfolgte mit Hilfe der *LabView 9* Software von *National Instruments*. Die Schrittweite des verwendeten, verfahrbaren Objektisches mit eingebautem Schrittmotor lag bei $1.25 \mu\text{m}/\text{Schritt}$, wobei bei den Testmessungen unterschiedliche Messabstände ausprobiert wurden. Der Schiene des Objektisches hatte einen Referenzpunkt, sodass

die Messungen immer auf derselben Höhe gestartet werden konnten (Messrichtung von unten nach oben). Die Ansteuerung des Schrittmotors erfolgte mit einem *K8055 USB Interface Board* der Firma *Velleman*. Die Messeinstellungen bezüglich verwendetem Gitter, Zentralwellenlänge und Kameraeinstellungen waren identisch zu den mit der *WinSpec/32* Software durchgeführten PL-Messungen mit einer Integrationszeit von 1 s bei allen Testmessungen. Die Auflösung des Messaufbaus in Bezug auf die gemessene Strecke im Zentrifugenröhrchen ist durch die 1.25 μm große Schrittweite des Schrittmotors begrenzt. Allerdings spielt auch die Halbwertsbreite des Laserstrahls im Fokuspunkt $\text{FWHM}_{\text{Fokus}}$ eine Rolle. Ist diese größer als die Schrittweite, wird mehr als ein Messpunkt auf einmal durch den Laser ausgeleuchtet, sodass als Messsignal eine Überlagerung benachbarter Messpunkte resultiert. Die Halbwertsbreite $\text{FWHM}_{\text{Fokus}}$ kann durch die folgenden Formeln näherungsweise berechnet werden. Zunächst wird hierfür nach Meschede und Reider die Größe der Strahltaile ω_{Strahl} bestimmt:

$$\omega_{\text{Strahl}} = \frac{\text{FWHM}_{\text{Strahl}}}{\sqrt{2\ln(2)}} \quad (3.7)$$

Hierbei ist $\text{FWHM}_{\text{Strahl}}$ die Halbwertsbreite des Laserstrahls.^[124,125] Als nächstes kann nach Meschede der Divergenzwinkel Θ_0 im Fokus berechnet werden:

$$\Theta_0 = \frac{\omega_{\text{Strahl}}}{f_{\text{Objektiv}}} \quad (3.8)$$

Hierbei ist f_{Objektiv} die Brennweite des verwendeten Objektivs.^[124] Daraus ergibt sich laut Litfin für die Strahltaile im Fokus ω_{Fokus} :

$$\omega_{\text{Fokus}} = \omega_0 = \frac{\lambda}{\pi\Theta_0} \quad (3.9)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge des verwendeten Lasers.^[126] Jetzt kann $\text{FWHM}_{\text{Fokus}}$ nach Reider durch folgende Gleichung bestimmt werden:^[125]

$$\text{FWHM}_{\text{Fokus}} = \omega_{\text{Fokus}}\sqrt{2\ln(2)} \quad (3.10)$$

Mit der Annahme einer Laserhalbwertsbreite von 1.5 mm, einer Laserwellenlänge von 568 nm und einer Fokuslänge des verwendeten *Olympus* 10x-Objektivs von 1.8 cm, ergibt sich für $\text{FWHM}_{\text{Fokus}}$ ein Wert von 3.0 μm . Es wird also bei den angegebenen Messbedingungen eine Schrittweite von mindestens drei Schritten pro Messpunkt (3.75 μm) benötigt, damit sich einzelne Messpunkte im Fokus nicht überlagern.

Abbildung 3.14 zeigt Testmessungen einer CoMoCAT-(6,5)-Anreicherung (a) und einer HiPCO-(6,5)-Anreicherung (b). Auf der x-Achse ist die Wellenlänge der PL-Spektren und auf der y-Achse die Position im Zentrifugenröhrchen aufgetragen. Die Farbskalierung gibt die Intensität des PL-Signals an der jeweilige Position an (relative Signalintensitäten siehe

Abb. 3.14 a) rechts). Bei der CoMoCAT-Probe ist die bei der Probenpräparation diskutierte, rotverschobenen (6,5)-Bande (bei ca. 21 mm) erkennbar. Mit zunehmender Bündelgröße nimmt die PL-Intensität der (6,5)-Röhren nach unten hin immer weiter ab. Die HiPCO-Testmessung zeigt im Vergleich zur CoMoCAT-Probe eine völlig andere Verteilung der Signalintensitäten.

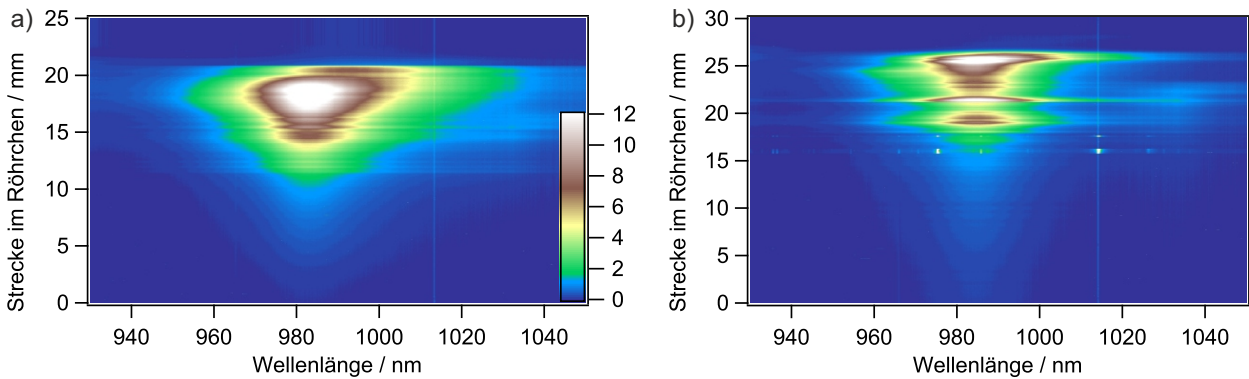


Abb. 3.14: Testmessungen der orts aufgelösten Photolumineszenz im Zentrifugenröhrchen einer a) CoMoCAT-(6,5)-Anreicherung und einer b) HiPCO-(6,5)-Anreicherung nach der Ultrazentrifugation.

Bei beiden dargestellten Messungen wurde eine Anregungsleistung von 3.8 mW und eine Schrittweite von 10 Schritten pro Messpunkt ($12.5 \mu\text{m}$) verwendet. Dies entspricht bei einer maximal möglichen Gesamtmessstrecke von 3 cm 2400 Einzelmessungen und einer Messzeit von über 50 min pro Messung (1 s Intregationszeit und ca. 0.25 s zum Verfahren der Stage pro Messpunkt). Sollen einzelne, schmale Nanorohrbanden vermessen werden, ist eine möglichst kurze Messzeit aufgrund einer mit der Zeit stattfindenden Diffusionsverbreitung der Banden sinnvoll. Da die Höhe des Probenröhrchens an die Höhe einer zu vermessenden Bande angepasst werden kann, muss dementsprechend nur eine Strecke von wenigen Millimetern vermessen werden, was die Messzeit entsprechend verkürzt. Auch die Integrationszeit kann bei ausreichend hohem PL-Signal noch reduziert bzw. zusätzlich die Anregungsleistung erhöht werden. Bei einer Messstrecke von 5 mm und 0.1 s Integrationszeit wäre die Gesamtmessdauer beispielsweise nur noch ca. 140 s.

Mehrere Testmessungen derselben Probe, welche in kurzen Zeitabständen hintereinander gemessen wurden, zeigten eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Wird das Zentrifugenröhrchen jedoch zwischen zwei Messungen gedreht, ist die Übereinstimmung weit weniger gut. Die Messungen werden also durch die Struktur des Röhrchen beeinflusst, was den Vergleich unterschiedlicher Proben erschwert. Die Bestimmung der Diffusion einer Nanorohrbande durch mehrere Messungen in gleichbleibenden, zeitlichen Abständen sollte jedoch möglich sein, da hierfür die Probenposition nicht verändert werden muss. So könnten beispielsweise Unterschiede in den Diffusionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen, zuvor in der Länge aufgetrennten (6,5)-Proben bestimmt werden.

3.4.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die auf einem Siliziumwafer ohne Geleinbettung hergestellten Nanorohrfilme wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht (siehe Tabelle 3.4). Der Siliziumwafer bietet für die Messung im Vergleich zu Glas den Vorteil der besseren Elektronenleitfähigkeit. Die Vergrößerung des verwendeten *Zeiss*-Mikroskops ist in einem großen Bereich variierbar (175x-30000x). Als Beschleunigungsspannung wurde für alle Messungen 0.5 kV verwendet.

3.4.2.6 Datenverarbeitung

Die weitere Verarbeitung der mit Absorptions- und verschiedenen PL-Messungen erhaltenen Daten wurde mit der Software *Igor Pro* von *WaveMetrics* durchgeführt. Hierzu gehören unter anderem Hintergrundkorrekturen oder das Erstellen von verschiedenen Grafiken zur übersichtlichen Darstellung der Daten. Zur Vereinfachung der Datenverarbeitung wurden zudem insbesondere bei Messungen mit einer großen Anzahl an Spektren unterschiedliche selbst erstellte oder modifizierte Routinen verwendet. Dies gilt beispielsweise für das Laden der Spektren, Hintergrundkorrekturen oder das Fitten von Messdaten.

4 Dispergierung von SWNT-Materialien durch Ultraschall und Schermischen

Soll aus dem Nanorohrrohmaterial eine Suspension hergestellt werden, muss die Bindungsenergie der Aggregate in Anwesenheit eines Dispergierungsmittels überwunden werden. Die dafür nötige Scherspannung wird vom jeweils verwendeten Lösungsmittel durch Flüssigkeitsströme auf die Aggregate übertragen. Diese wiederum werden von externen Kräften erzeugt. Beim Beschallen sind dies die Kavitationsblasen und beim Schermischen die Drehbewegung der Rotorblätter. Der Dispergierungsprozess kann also als Übertragung mechanischer Energie auf das Medium betrachtet werden, welche dann die Auftrennung der Aggregate bewirkt. Dabei muss die lokal zur Verfügung stehende Energie größer sein als die Bindungsenergie der Aggregate. Die Energie sollte jedoch auch nicht zu hoch sein, da sonst die Röhrenstruktur beschädigt oder die Röhren geschnitten werden können. Die ideale Dispergierungsmethode liefert also eine Energie, welche die Aggregate zwar auftrennt, die Röhren aber gleichzeitig nicht beschädigt.^[10]

In der Literatur ist bekannt, dass die vom Ultraschall an das Medium abgegebene Energie mehrere Größenordnungen über der eines Schermisch-Prozesses liegt. Demnach ist auch die Entbündelung beim Ultraschall effektiver. Es ist jedoch auch bekannt, dass die Röhren gleichzeitig stark beschädigt werden. Die Energie liegt also meist oberhalb des optimalen Bereiches. Umgekehrt reicht die niedrige Energie beim Schermischen für eine vollständige Entbündelung oft nicht aus, die Röhrenstruktur wird dafür aber weniger beeinträchtigt.^[10] Wie gut die Dispergierung und Entbündelung mit beiden Dispergierungsmethoden funktioniert und wie stark dabei die Röhrenqualität verringert wird, hängt jedoch nicht nur von den Methoden, sondern auch vom verwendeten Rohmaterial ab. Deshalb werden in diesem Kapitel zusätzlich zu Beschallen und Schermischen auch verschiedene Rohmaterialien verglichen.

Obwohl bei beiden Methoden Scherkräfte für die Entbündelung eine Rolle spielen, werden die in diesem Kapitel präparierten Proben entsprechend nach den Namen der jeweils verwendeten Methode bezeichnet. Das heißt, dass bei gescherten Proben ausschließlich die durch Schermischen erhaltenen Proben gemeint sind. Dementsprechend werden die mit Ultraschall präparierten Proben als beschallte Proben bezeichnet.

4.1 Aufgabenstellung

In diesem Kapitel sollten zunächst die Dispergierungseffizienzen durch Absorptionmessungen, in diesem Fall die nach einer bestimmten Beschallungs- oder Scherzeit in einer Suspension vorhandene (6,5)-Röhrenkonzentration, unabhängig vom Grad der Entbündelung bestimmt und verglichen werden. Dies sollte mit drei verschiedenen SWNT-Rohmaterialien, CoMoCAT (SG 65), Black Sand und HiPCO (raw) durchgeführt werden (siehe Tab. 3.1). Zusätzlich wurde dann auch noch ein Vergleich der beiden zur Verfügung stehenden HiPCO-Materialien (pure und raw) vorgenommen. Wie auch bei CoMoCAT- und Black Sand unterscheiden sich beide Materialien nur durch die Aufreinigung. Es wird also ersichtlich, welche Auswirkungen diese auf die untersuchten Materialeigenschaften hat.

Die einzelnen Untersuchungen wurden zudem in zeitabhängige und zeitunabhängige Messungen unterteilt. Mit Ersteren konnte neben den Dispergierungseffizienzen auch der zeitliche Verlauf der Dispergierungen verfolgt werden. Die zeitunabhängigen Vergleichsmessungen ermöglichten durch eine DGU den Zugang zu den Effizienzen der chiral aufgetrennten Einzelrohrfraktionen.

Neben der Dispergierung sollte auch die Entbündelung der verschiedenen Experimente untersucht werden. Hierbei ist im Gegensatz zur Dispergierung der Anteil an Einzelröhren in der Suspension von Bedeutung. Die Bewertung der Entbündelung geschah durch Auswertung der Spektrenuntergründe der zeitabhängigen Absorptionmessungen. Zuletzt ermöglichte die Bestimmung der PL-Quantenausbeuten auch einen Qualitätsvergleich der in den Suspensionen vorhandenen Röhren, was wiederum Rückschlüsse auf den Einfluss der beiden Dispergierungsmethoden erlaubte.

Um Geschwindigkeit und Ausmaß der Röhrenbeschädigungen noch genauer zu ermitteln, sollten mit beiden Methoden Messungen an zuvor schon entbündelten und chiral aufgetrennten Röhren durchgeführt werden. Mehrere DGUs von nur sehr kurz beschallten CoMoCAT-Suspensionen ermöglichten schließlich den Zugang zu diesen Untersuchungen.

In den letzten Unterkapiteln werden schließlich Untersuchungen zur Schermischer-Dispergierungseffizienz beschrieben. Die Aufgabe bestand zunächst darin, die Effizienz in Abhängigkeit der Viskosität des verwendeten Mediums zu untersuchen. Da die Viskosität des für den Dichtegradienten bei der chiralen Auftrennung verwendeten Optipreps mit steigendem Iodixanolgehalt zunimmt, ist es für solche Messungen gut geeignet. Neben der Viskosität wurde zudem auch der Einfluss von Luft einschließen im Medium während des Scherprozesses untersucht, welche wiederum von Probenvolumen und Drehgeschwindigkeit des Rotors abhängen.

4.2 Kenntnisstand

Die nun folgenden Unterkapitel befassen sich zunächst mit einem Mechanismus der Nanorohrentbündelung, sowie dem Einfluss verschiedener Faktoren am Beschallen und Schermischen. Anschließend werden die Beschädigungen von Nanoröhren durch Ultraschall und Mechanismen zur Nanorohrkürzung erläutert.

4.2.1 Nanorohrentbündelung

Um eine stabile Kohlenstoffnanorohrsuspension mit überwiegend vereinzelt Röhren zu erhalten, ist die Zugabe von stabilisierenden Dispergierungsmitteln alleine meist nicht ausreichend. Die Nanoröhren bleiben nach Vermischung von Rohmaterial und Tensidlösung überwiegend in ihrem aggregierten Zustand. Wie oben diskutiert, können mechanische Methoden wie Ultraschall oder Schermischen die zur Entbündelung der Röhren benötigte Energie liefern.^[127]

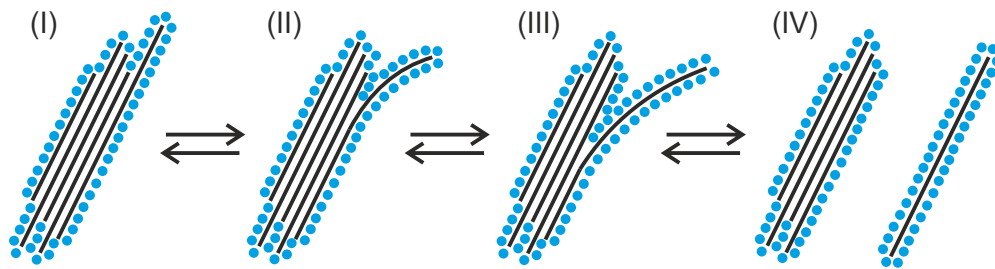


Abb. 4.1: Mechanismus der Nanorohrentbündelung. Gezeichnet nach Strano *et al.*^[128]

Abbildung 4.1 zeigt den Mechanismus der Nanorohr-Entbündelung nach Strano *et al.*^[128]. Ohne eine mechanische Krafteinwirkung umgibt das Dispergierungsmittel das Röhrenbündel (I), ohne dabei eine Abtrennung einzelner Röhren zu bewirken. Eine hohe lokale Scherwirkung, vor allem an den Enden des Bündels, ist notwendig, damit kleine Lücken entstehen können (II). Durch Adsorption des Dispergierungsmittels kann dann die Röhre weiter vom Bündel abgetrennt werden (III). Gleichzeitig wird durch die dabei entstehenden, abstoßenden Potentiale eine erneute Anlagerung an das Bündel verhindert, wodurch einzeln suspendierte Röhren erhalten werden können (IV).^[127,128]

Die Zeit τ_z , die für Schritt (III) benötigt wird, kann nach Strano *et al.* mit folgender Formel abgeschätzt werden:

$$\tau_z = \frac{\tau_a L}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_p}} \quad (4.1)$$

Hierbei ist τ_a die für die Adsorption des Tensids benötigte Zeit, L die durchschnittliche Röhrenlänge und α_p die Wirkfläche von der Tensid-Kopfgruppe auf der Röhrenoberfläche. Mit SDS als Tensid und einer durchschnittlichen Röhrenlänge von $1 \mu\text{m}$ ist τ_z ungefähr 1 s.

Da der Entbündelungsprozess wesentlich länger dauert, muss dementsprechend die Aktivierung des Prozesses (II) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Die Effektivität des gesamten Entbündelungsprozesses hängt also von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der eine verwendete Methode wie Ultraschall oder Schermischen die Röhrenenden einzelner Röhren von einem Bündel ablösen kann.^[128]

Die mit beiden Methoden im Medium verteilte Energie, welche die Ablösung der Röhren bewirkt, ist äquivalent zur erreichbaren Scherspannung σ_s . Sie hat laut Huang und Terentjev folgende Beziehung zu Reibungskraft F_R und Fläche A der Partikel (vergl. Gl. 3.1):

$$\sigma_s = F_R/A = \eta \frac{\Delta v_x(z)}{\Delta z} \quad (4.2)$$

Die Scherspannung hängt also von der Viskosität des Mediums und von der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsströme ab.^[10]

Wie schon erwähnt ist beim Beschallen der Zerfall von Kavitationen für diese Flüssigkeitsströme verantwortlich. Die Bildung der Kavitationen ist allerdings in hochviskosen Flüssigkeiten nicht möglich, weshalb die Scherspannung abnimmt und demnach Medien wie Wasser oder Ethanol am besten geeignet sind. Zudem scheint hier auch die Röhrenbeschädigung durch Ultraschall geringer zu sein.^[10,77,129] Beim Schermischen hat eine Erhöhung der Viskosität genau den gegenteiligen Effekt und die Scherspannung wird erhöht. Die in das Medium abgegebene Energie hängt neben der Scherzeit von der Rotationsgeschwindigkeit ω ab. Außerdem spielt Huang und Terentjev zufolge auch der Radius des Mischbehälters R und der Abstand zwischen Mischwerkrand und Mischbehälterwand h eine Rolle, was sich durch folgende Formel beschreiben lässt:^[10]

$$\frac{\Delta v_x(z)}{\Delta z} = \frac{R\omega}{h} \quad (4.3)$$

Im Hinblick auf die Nanorohrentbündelung mit Ultraschall zeigen verschiedene Studien neben den eben besprochenen Faktoren eine Erhöhung der Röhrenkonzentration und eine Verringerung der Partikelgröße in Abhängigkeit von der Beschallungszeit. Beide Eigenschaften erreichen nach einer bestimmten Beschallungszeit einen Gleichgewichtswert.^[130,131] Andere Forscher haben jedoch entdeckt, dass der Grad der Dispergierung mehr von der durch die Probe aufgenommenen Beschallungsenergie E als von der Beschallungszeit abhängt.^[131,132] Diese ist nach Yang *et al.* durch die folgende Formel definiert:

$$E = \frac{Pt}{V} \quad (4.4)$$

Hierbei ist P die von der Beschallungsspitze abgegebene Leistung, t die Beschallungszeit und V das beschallte Probenvolumen. Die Leistung, welche auch einen erheblichen Einfluss auf die Entbündelung hat, wurde, wie schon erwähnt, bei allen Messungen konstant gehalten.

ten.^[131] Deshalb war bei Vergleichsmessungen eine Durchführung in einem möglichst kurzen Zeitraum, ohne Veränderungen an den Geräteeinstellungen, wichtig. Es wird allerdings auch von spannungsbedingten Schwankungen der Beschallungsleistung berichtet, weshalb eine Auftragung der Energie anstatt der Zeit sinnvoller erscheint.^[132] Wird jedoch bei allen Vergleichsmessungen von gleichmäßigen Leistungsschwankungen ausgegangen, sollte die Vergleichbarkeit in Abhängigkeit von der Zeit trotzdem gewährleistet sein. Auch das Probenvolumen war innerhalb der durchgeführten Vergleichsmessungen konstant, sodass der zeitliche Einfluss des Ultraschalls auf Probeneigenschaften wie Röhrenkonzentration, Entbündelungseffizienz, Quantenausbeute oder Röhrenbeschädigung unterschiedlicher Nanorohrrohmaterialien untersucht werden konnte. Des Weiteren wird die Dispergierung auch von der Tensidkonzentration und dem Medium beeinflusst, weshalb alle Messungen in 1 m%iger, wässriger DOC-Lösung durchgeführt wurden.^[77,131]

4.2.2 Beschädigungen an Nanoröhren durch Ultraschall

Bei der Wahl der zur Dispergierung verwendeten Methode sind nicht nur Entbündelungseffizienz und Röhrenkonzentration von Bedeutung. Ebenso wichtig ist die Vermeidung von Beschädigungen an den Röhren. Da Röhrenlänge und Defektdichte, wie in Kapitel 2.1.3.1 diskutiert, die PL-Quantenausbeute durch Quenching beeinflussen, sind durch Berechnung von relativen Quantenausbeuten Aussagen über den Einfluss des Ultraschalls auf die Röhrenqualität möglich. In der Literatur ist bekannt, dass die während des Beschallungsprozesses entstehenden, hochenergetischen Kavitationen Defekte, Fehlstellen und Knicke in der Röhrenstruktur oder sogar das Schneiden der Röhre verursachen können.^[11,77] Außerdem wird von Oxidation und somit Oberflächenfunktionalisierung der Röhren berichtet, welche durch Beschallen bei relativ niedrigen Energien verursacht wird. Dies führt dazu, dass die Röhren noch leichter durch Ultraschall geschnitten werden können.^[131] Die insgesamt erhöhte Reaktivität der Röhren kann durch temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) nachgewiesen werden. Die Oxidationstemperatur ist bei beschallten im Vergleich zu unbeschallten Proben deutlich niedriger, was auf reaktivere Kohlenstofffragmente hindeutet.^[77,133] Außerdem lassen andere Resultate darauf schließen, dass durch das Beschallen molekularer Sauerstoff erzeugt wird, welcher als Dotierungssubstanz wirkt und die chemischen Eigenschaften der CNTs verändert.^[9]

Wie auch die Entbündelung hängt die Beschädigungen durch Ultraschall von der zugeführten Beschallungsenergie ab. Bei konstantem Probenvolumen und konstanter Leistung besteht also auch hier eine zeitliche Abhängigkeit (siehe Gl. 4.4). Die durchschnittliche Röhrenlänge nimmt mit der Beschallungszeit ab. Dasselbe gilt dementsprechend auch für eine hohe Beschallungsleistung bzw. eine hohe Beschallungsenergie. Das bedeutet, dass bei der Herstellung einer Nanorohrsuspension durch Ultraschall immer ein Kompromiss zwischen hoher

Konzentration, kleiner Partikelgröße und möglichst langen, defektfreien Röhren gefunden werden muss.^[9]

Beim Schermischen sind im Gegensatz zum Beschallen keine Mechanismen zu Röhrenbeschädigungen bekannt. Es wird aber von Röhrenverkürzungen durch Schermischen mit ansteigender Mischenergie berichtet, was zeigt, dass auch mit dieser Methode trotz der viel niedrigeren an das Medium abgegebenen Energie eine Beschädigung der Nanoröhren möglich zu sein scheint.^[134]

4.2.2.1 Mechanismen zur Nanorohrkürzung durch Ultraschall

Iijima *et al.* zeigten schon im Jahr 1996 mit Molekulardynamikrechnungen, dass Kohlenstoffnanoröhren außergewöhnlich flexibel und belastbar sind. Eine Krümmung von bis zu 110° ist ihren Ergebnissen zufolge sowohl bei einwandigen als auch bei mehrwandigen CNTs vollkommen reversibel.^[28,135] Andere Rechnungen zeigen eine hohe Bruchbelastbarkeit, welche allerdings bei Temperaturen über 600 °C abnimmt.^[28,136] Da die Temperatur von Kavitationen beim implosiven Zerfall deutlich höher ist, ist eine Beeinflussung der Röhrenbelastbarkeit denkbar. Es gibt allerdings Hinweise darauf, dass die thermischen im Vergleich zu den mechanischen Effekten vernachlässigbar klein sind.^[137,138]

Von der Röhrenkürzung sind sowohl einwandige als auch mehrwandige CNTs betroffen. Sie zeigen dabei kein willkürliches Kürzungsmuster, sondern brechen im Allgemeinen in der Nähe des Massenschwerpunktes.^[137,139] Zudem ist der Prozess längenabhängig, da unterhalb einer bestimmten Länge keine weitere Röhrenverkürzung mehr beobachtet wird.^[137,140] Darüber hinaus besteht nach Aussage von Pagani *et al.* verschiedenen Experimenten zufolge zwischen durchschnittlicher Röhrenlänge und Beschallungszeit bzw. Beschallungsenergie folgender Zusammenhang:

$$L \sim t^{-m} \quad (4.5)$$

Die Werte für den Exponenten m sind jedoch sehr verschieden: z.B. $m \sim 0.5$ ^[139] und $m \sim 0.2$ ^[138]. Zudem lassen sich die experimentellen Daten aufgrund vieler unterschiedlicher Rohmaterialeigenschaften ohnehin schwer vergleichen.^[137]

Das Schneiden von CNTs durch Ultraschall stellt eine erhebliche Beeinflussung der Materialeigenschaften dar, sowohl bezogen auf mechanische als auch auf elektronische Eigenschaften. Der genaue Mechanismus der Röhrenkürzung ist jedoch nicht bekannt. Es gibt allerdings zwei Erklärungsansätze, welche in den folgenden Abschnitten erläutert werden.^[137]

Die schematische Darstellung in Abbildung 4.2 zeigt eine Übersicht der beiden Schneidemechanismen. Röhren, die sich während des Wachstums einer Kavitationsblase in dem grau markierten Bereich befinden, richten sich tangential zum Rand der Blase hin aus. Der Zerfall der Kavitation kann bei Rotation der Röhre um 90° zu einer Streckung und ohne Rotation

zum Knicken führen. Da die Röhrenrotation längenabhängig ist und kurze Röhren schneller rotieren, sind von der Streckung eher kurze Röhren und vom Knicken eher lange Röhren betroffen. Zudem sind auch die Schneidemechanismen selbst längenabhängig, was die Kürzungsrate stark beeinflusst. Um dies zu verstehen, müssen zunächst die beiden Mechanismen diskutiert werden.^[137]

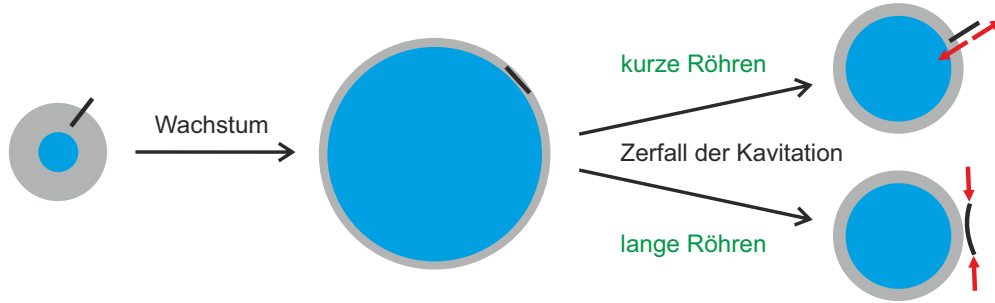


Abb. 4.2: Übersicht der CNT-Schneidemechnismen. Röhren in der Nähe einer Blase (grauer Bereich) richten sich beim Wachstum tangential zu dieser aus. Beim Blasenzerfall kommt es, abhängig von der Röhrenlänge, zu Rotation und Streckung bzw. Knicken der Röhre. Gezeichnet nach Pagani *et al.*^[137]

Wie Abbildung 4.2 rechts oben zeigt, muss die Röhre für eine Streckung senkrecht zur zerfallenden Blase ausgerichtet sein. Regionen der Röhre, die nahe an der Blase liegen, erfahren so eine viel größere Zugkraft als Regionen, die weiter entfernt liegen. Dies resultiert in einer Röhrenstreckung, wobei die größte Zugkraft F_{Spannung} in der Röhrenmitte liegt. Sie kann laut Pagani *et al.* mit folgender Formel berechnet werden:

$$F_{\text{Spannung}} = \frac{1}{2} \pi \eta \epsilon L^2 \quad (4.6)$$

Hierbei ist η die Viskosität der Flüssigkeit und ϵ die Dehnungsgeschwindigkeit in der Röhrenmitte. Die zum Schneiden einer Röhre benötigte Kraft F_c ist durch folgende Formel gegeben:

$$F_c = \sigma_{\text{Bruch}} \pi \frac{(2Dw - w^2)}{4} \quad (4.7)$$

Hierbei ist σ_{Bruch} die Bruchbelastbarkeit von CNTs, D der Durchmesser und w die Wanddicke. Ist $F_{\text{Spannung}} = F_c$, kann durch das Gleichsetzen von Gleichung 4.6 und 4.7 die kritische Dehnungsgeschwindigkeit $\epsilon_{c, \text{Dehnung}}$ berechnet werden:

$$\epsilon_{c, \text{Dehnung}} = \sigma_{\text{Bruch}} \frac{(2Dw - w^2)}{2\eta L^2} \quad (4.8)$$

Bei gegebenem Röhrenmaterial und Dispergierungsmedium hängt $\epsilon_{c, \text{Dehnung}}$ nur von L^{-2} ab.^[137,139] Die kritische Dehnungsgeschwindigkeit, welche zum Schneiden der Röhren benötigt wird, ist dementsprechend bei langen Röhren niedriger als bei kurzen Röhren. Folglich reicht eine gegebene Dehnungsgeschwindigkeit ab einer bestimmten Röhrenlänge nicht mehr

aus, um diese zu schneiden, sodass die durchschnittliche Röhrenlänge nicht weiter abnimmt. Dies stimmt mit den zuvor schon erwähnten experimentellen Beobachtungen überein.

Die beim Knicken einer Röhre wirkenden Kräfte sind auf der schematischen Zeichnung in Abbildung 4.3 dargestellt. In dieser tangentialen Orientierung in Bezug auf die zerfallende Blase sind zwei unterschiedliche Dynamiken wichtig. Die erste ist eine Rotationsbewegung (violetter Pfeil), welche durch die Brownsche Rotation verursacht wird, die zweite eine U-förmige Krümmung der Röhre. Diese entsteht durch Kombination einer zusammendrückenden Kraft entlang der Röhrenachse (grüne Pfeile) und zwei nach innen gerichteter, entgegengesetzter Drehmomente (rote Pfeile). Die Krümmung kann allerdings nur bei einer tangentialen Ausrichtung der Röhre stattfinden. Befindet sich ein Röhrenende aufgrund der Brownschen Rotation näher an der Blase, führt das zu einem Drehmoment auf der Röhre. Ist dieses Drehmoment, welches eine Längenabhängigkeit von L^{-3} besitzt, ausreichend groß, rotiert die Röhre und es findet eine Streckung anstatt einer Krümmung statt. Das bedeutet, wenn die durchschnittliche Röhrenlänge L im Verlauf des Beschallungsprozesses abnimmt, wechselt der dominierende Schneidemechanismus vom Knicken bei langen Röhren zur Streckung bei kurzen Röhren.^[137]

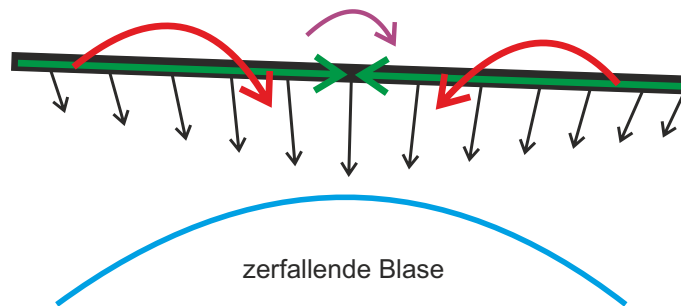


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der auf eine Nanoröhre wirkenden Kräfte (schwarz) in der Nähe einer zerfallenden Kavitationsblase. Diese setzen sich aus einer zusammendrückenden Kraft (grün) und nach innen gerichteten Drehmomenten (rot) zusammen. Ein weiteres Drehmoment (violett) kann zur Rotation der Röhre führen. Gezeichnet nach Pagani *et al.*^[137]

Damit das Knicken auch zum Bruch der Röhre führen kann, muss allerdings die durch die Kavitation erzeugte Krümmung ausreichend groß sein. Die zum Bruch benötigte kritische Dehnungsgeschwindigkeit nach Pagani *et al.* mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$\epsilon_{c,\text{Knick}} = \frac{\pi \alpha k_B T L_p}{\eta L^4} \quad (4.9)$$

Hierbei ist α ein dimensionsloser Faktor, der von der Bruchbelastbarkeit σ_{Bruch} abhängen kann, k_B die Boltzmann-Konstante und L_p die Persistenzlänge von CNTs. Der Ausdruck $k_B T L_p$ wird auch als Krümmungssteifigkeit bezeichnet. Je höher diese ist, desto widerstandsfähiger ist die Röhre gegenüber einer Krümmung und umso höher ist auch $\epsilon_{c,\text{Knick}}$.

Die Längenabhängigkeit ist mit L^{-4} wesentlich größer als für den Mechanismus der Röhrenstreckung, welche nur von L^{-2} abhängt.^[137]

Ein weiterer interessanter Aspekt sind Hinweise darauf, dass Nanoröhren zuerst entbündelt werden müssen, bevor sie geschnitten werden können.^[9] Werden die beiden eben diskutierten Mechanismen betrachtet, wird klar, dass für eine Röhrenkürzung eines Bündels aus mehreren Röhren sowohl durch Streckung als auch durch Krümmung eine der Anzahl der Röhren proportionale, größere Kraft nötig sein sollte. Trifft dies zu, verringert bzw. verhindert das natürlich das Schneiden eines Bündels. Dies hat vor allem bei kurzen Beschallungszeiten zur Folge, dass alle gemessenen Daten wie Absorptions- oder PL-Spektren sich überlagernde Effekte von Röhrenentbündelung und Schneiden von Einzelröhren zeigen. Dies erschwert vor allem die Deutung von PL-Spektren, da die Quantenausbeute durch die Entbündelung erhöht und durch das Schneiden verringert wird.^[9,25,78]

4.3 Vergleichsmessungen zwischen Beschallen und Schermischen sowie verschiedenen Nanorohrmaterialien

Die Beschreibung der nun folgenden Vergleichsexperimente zwischen Beschallen und Schermischen, bei welchen außerdem Materialunterschiede zwischen verschiedenen hergestellten bzw. aufgereinigten oder nicht aufgereinigten SWNT-Rohmaterialien untersucht werden, ist in Durchführung und Ergebnisdiskussion unterteilt.

4.3.1 Durchführung

In den folgenden Unterkapiteln wird das experimentelle Vorgehen bei der Probenvorbereitung sowie der Durchführung der Experimente beschrieben. Zunächst werden jedoch die Effizienzen von zwei verschiedenen großen Statoren und Rotoren verglichen. Anschließend folgt die Beschreibung der zeitabhängigen und zeitunabhängigen Vergleichsmessungen. Da bei beiden Messreihen jeweils drei Nanorohrmaterialien verglichen werden, ergibt dies insgesamt 12 Messreihen. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Bezeichnungen der einzelnen Messreihen in einer Tabelle zusammengefasst. Außerdem werden die für den Diskussionsteil wichtigen Datennormierungen bezüglich des Kohlenstoff- und (6,5)-Röhrenanteils der unterschiedlichen Rohmaterialien erläutert. Schließlich folgen die Beschreibungen der HiPCO-Vergleichsmessungen und der Probenherstellung zur Bestimmung der Röhrenbeschädigungen. Bei letzterem werden zudem Absorptionsspektren und Hintergrundmessungen diskutiert.

4.3.1.1 Vergleich zweier Statoren und Rotoren unterschiedlicher Größe

Um die Effizienz der beiden für das Schermischen zur Verfügung stehenden Statoren und Rotoren (siehe Abb. 3.2 a) zu vergleichen, wurden jeweils Black Sand-, HiPCO- (raw) und CoMoCAT-Proben für 2 h bei einer Geschwindigkeit von 9700 rpm in 2 m%iger SC-Lösung geschert (kleiner Stator: Volumen 5 mL, Konz. 0.5 mg/mL; großer Stator: Volumen 10 mL, Konz. 0.5 mg/mL). Anschließend wurden jeweils identische DGUs und Fraktionierungen mit jeder Probe durchgeführt.

Abbildung 4.4 zeigt Absorptionsspektren der Black Sand-Probe (jeweils die Fraktionen 14-24) für beide Statoren nach DGU und Fraktionierung, wobei die beiden anderen Materialien das qualitativ selbe Ergebnis zeigen. Die Spektren weisen bei der mit dem großen Stator gescherten Probe eine ca. vier mal so hohe optische Dichte auf. Aufgrund dieses deutlichen Effizienzunterschiedes wurde für den Rest der vorliegenden Arbeit ausschließlich dieser Stator verwendet.

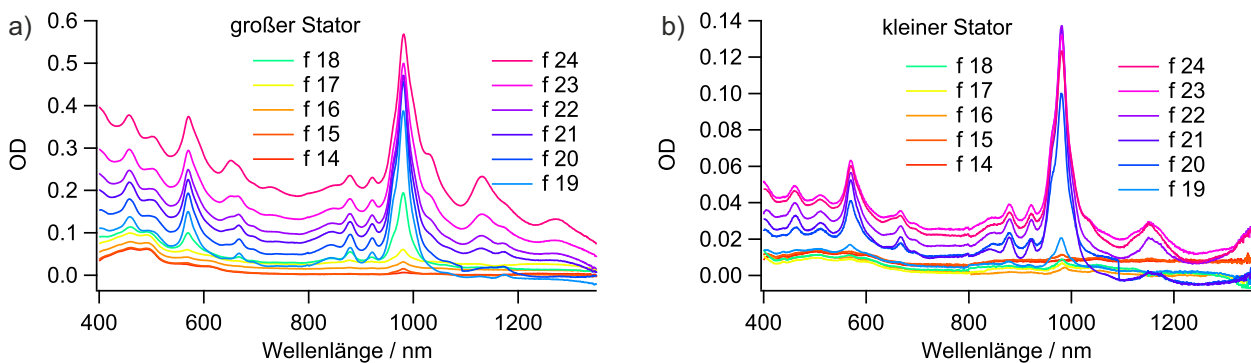


Abb. 4.4: Effizienzvergleich der beiden für das Schermischen zur Verfügung stehenden Statoren. Absorptionsspektren der DGU-Fraktionen 14-24 zeigen bei der Black Sand-Probe eine ca. vier mal höhere optische Dichte für den großen Stator (a) im Vergleich zum kleinen Stator (b).

4.3.1.2 Zeitabhängige Vergleichsmessungen, Datennormierungen und Berechnung von Quantenausbeuten

Für die zeitabhängigen Vergleichsmessungen wurden drei Proben mit unterschiedlichen Rohmaterialien, CoMoCAT, Black Sand und HiPCO (raw), vorbereitet (1 m%ige, wässrige DOC-Lösung; Rohmaterialkonzentrationen: CoMoCAT 1.3 mg/mL; Black Sand 3.0 mg/mL; HiPCO 3.0 mg/mL; Startvolumen: je 9 mL; je drei Messreihen für Beschallen und Schermischen). Von den Vorexperimenten mit dem Schermischer war bereits bekannt, dass eine gegebene Konzentration beim CoMoCAT-Material zu einer wesentlich höheren optischen Dichte führt, weshalb im Vergleich zu Black Sand- und HiPCO-Material eine geringere Materialkonzentration verwendet wurde. Da mit der Untersuchung des zeitabhängigen Konzentrationsanstiegs suspendierter Röhren schon nach einer Minute Scher- bzw. Beschallungszeit

begonnen werden sollte, durfte die Rohmaterialkonzentration zudem nicht zu niedrig gewählt werden.

Die Experimentdauer war jeweils 6 h, wobei in dieser Zeit je 13 Proben entnommen wurden (Probenvolumen 250 μL ; genaue Zeiten siehe Abb. 4.5 a). Aufgrund der großen Anzahl der Proben konnte anstatt einer DGU nur eine Zentrifugation mit der Tischzentrifuge (BTZ) von *Heraeus Sepatech* (siehe Tab. 3.4) durchgeführt werden (1 h, 14000 rpm). Auf diese Weise wurden Katalysatorpartikel und große Aggregate abgetrennt. Eine Chiralitätsauftrennung und eine Abtrennung kleiner Bündel war allerdings nicht möglich, sodass diese Proben immer ein Gemisch aus Einzelröhren und kleinen Bündeln in verschiedenen Verhältnissen und verschiedenen Chiralitäten enthielten.

Für die Absorptions- und PL-Messungen wurden alle Proben mit einer 1 m%igen DOC-Lösung auf eine OD zwischen 0.2 und 0.3 verdünnt. Bei der Datenauswertung wurde die gemessene OD mit dem entsprechenden Verdünnungsfaktor multipliziert. Abbildung 4.5 a) zeigt die 13 zeitabhängigen Absorptionsspektren der beschallten Black Sand-Probe, berechnet für eine Materialkonzentration von 1 mg/mL. Die Diskussion der zeitabhängigen Dispergierungseffizienzen soll durch die (6,5)-Röhrenkonzentration der jeweiligen Proben erfolgen, weshalb das Maximum des (6,5)-S₁-Signals für die Vergleiche verwendet wird (siehe Abb. 4.5 b).

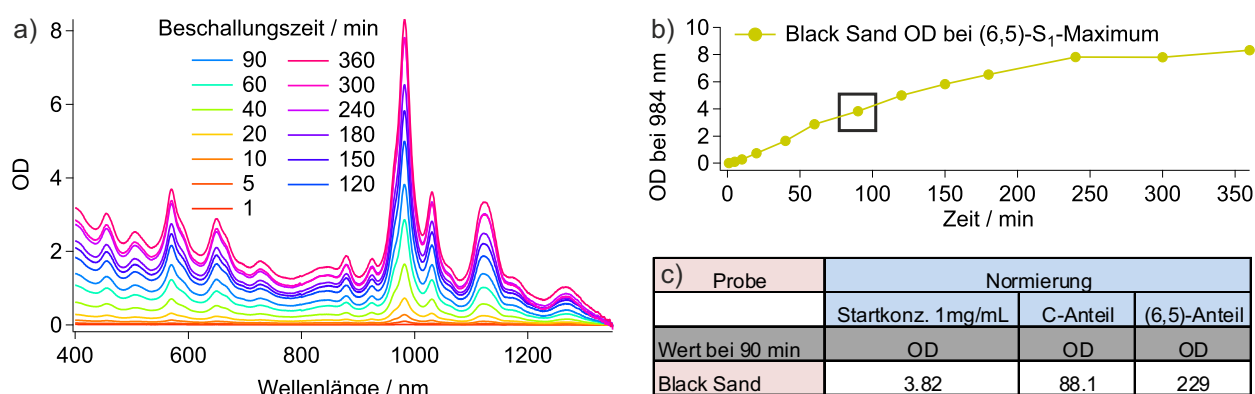


Abb. 4.5: Absorptionmessungen und Datennormierungen der zeitabhängigen Messungen. a) zeitabhängige Absorptionsspektren der Black Sand-Probe, berechnet für eine Rohmaterialkonzentration von 1 mg/mL; b) optische Dichte des (6,5)-S₁-Maximums in Abhängigkeit von der Beschallungszeit. Die Linien zwischen den Messpunkten dienen der übersichtlicheren Darstellung der Daten; c) Überblick über die verwendeten Normierungen (OD-Wert bei 90 min): Startkonzentration 1 mg/mL, Kohlenstoffanteil und (6,5)-Röhrenanteil.

Um die verschiedenen Materialien und Dispergierungstechniken miteinander vergleichen zu können, mussten die Messdaten allerdings noch normiert werden. Der Grund sind die unterschiedlichen Kohlenstoff- bzw. (6,5)-Röhrenanteile der drei verwendeten Materialien. Die gemessenen Kohlenstoffanteile können Tabelle 3.1 entnommen werden (bei Black Sand 4.34 %).

Durch die Einbeziehung der jeweiligen C-Anteile werden OD-Werte erhalten, die sich auf 1 mg des jeweiligen Materials, mit einem Kohlenstoffanteil von 100 %, beziehen. Die zweite Datennormierung führt zu optischen Dichten, bei denen 1 mg Rohmaterial ausschließlich aus (6,5)-Röhren besteht. Da für CoMoCAT und Black Sand identische (6,5)-Röhrenanteile angenommen werden, ändert sich durch diese Normierung das Konzentrationsverhältnis zwischen diesen beiden Materialien nicht. Stattdessen wird die Vergleichbarkeit mit dem HiPCO-Material verbessert, welches wesentlich weniger (6,5)-Röhren enthält.

Da die im folgenden Unterkapitel beschriebenen, zeitunabhängigen Messungen eine Scher- bzw. Beschallungsdauer von 90 min hatten, wird für diese Vergleiche auch bei den zeitabhängigen Daten der Messwert bei 90 min verwendet (siehe Markierung in Abb. 4.5 b). Abbildung 4.5 c) zeigt den Ausgangswert für eine berechnete Rohmaterialkonzentration von 1 mg/mL sowie die Werte nach den zwei Normierungen für die Black Sand-Probe.

Um die (6,5)-Röhrenanteile der Materialien zu bestimmen, wurden Multipeakfits der Absorptionsspektren beschallter Black Sand- und HiPCO-Proben durchgeführt. Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis mit, soweit dies möglich ist, der Zuordnung der jeweiligen Signale zu den entsprechenden Röhrenchiralitäten.^[37] Als Signalform wurde in den meisten Fällen ein Voigt-Profil, die Faltung einer Gauß-Kurve mit einer Lorentz-Kurve, verwendet. Einige Signale ließen sich allerdings nur mit einer Gauß-Kurve sinnvoll fitten (Signal 0 in Abb. 4.6 a und die Signale 4 und 8 in Abb. 4.6 b) Die Auswertung aller Fits ergab für CoMoCAT und Black Sand einen (6,5)-Anteil von ca. 38.5 % und für HiPCO von ca. 9.0 %.

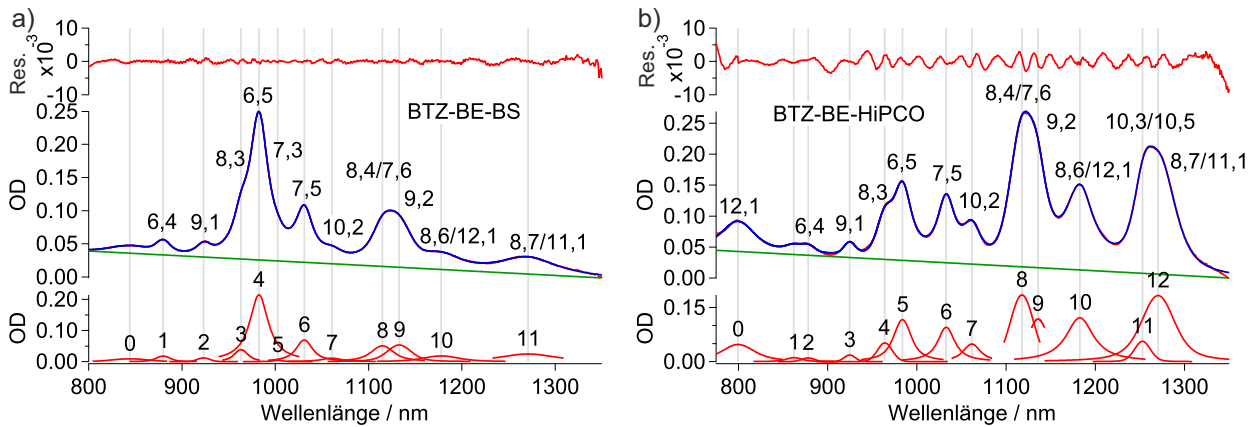


Abb. 4.6: Multipeakfits der Absorptionsspektren nach 360 min beschallter a) Black Sand- und b) HiPCO-Proben zur Abschätzung des jeweiligen (6,5)-Röhrenanteils.

Die erhaltenen Werte sind allerdings nur eine grobe Näherung, da noch einige weitere Annahmen notwendig waren. Die jeweiligen Anteile an amorphem Kohlenstoff sind nicht bekannt, sollten aber in den nicht aufgereinigten Materialien größer sein als in den aufgereinigten. Des Weiteren werden die teilweise sehr unterschiedlichen Absorptionsquerschnitte der Röhren als identisch angenommen.^[141] Sind diese aber nicht bei allen vorhandenen Röhren gleich groß, sind die Flächen unter den erhaltenen Signalen auch nicht mehr genau proportional zur je-

weiligen Röhrenkonzentration. Außerdem wurden die Multipeakfits nur von 800 bis 1350 nm durchgeführt, wodurch die metallischen Röhren vernachlässigt werden. Zuletzt muss auch noch angenommen werden, dass in der Dispergierbarkeit der unterschiedlich chiralen Röhren keinerlei Unterschied besteht.

Auch die Photolumineszenzspektren wurden nach der Messung mit dem jeweiligen Verdünnungsfaktor multipliziert und auf eine Rohmaterialkonzentration von 1 mg/mL umgerechnet. Abbildung 4.7 a) zeigt das Ergebnis für die 13 zeitabhängigen Spektren der Black Sand-Probe. Zur Berechnung der relativen PL-Quantenausbeuten wurden die durch Integration der Spektren erhaltenen PL-Flächen (siehe Abb. 4.7 b) durch die in Abbildung 4.5 b) gezeigten optischen Dichten der (6,5)-S₁-Maxima dividiert. Eine Integration der (6,5)-S₁-Absorptionssignale ist aufgrund der Überlagerung mit den Signalen anderer Röhren nur mit Multipeakfits möglich. Da die Form der Signale sich aber nicht stark verändert, konnte die Höhe der (6,5)-S₁-Signale zur Berechnung der Quantenausbeuten verwendet werden. Am Ende wurden die Quantenausbeuten aller sechs zeitabhängigen Messreihen normiert, indem alle Messwerte durch den höchsten gemessenen Wert geteilt wurden (10 min-Spektrum der beschallten HiPCO-Probe).

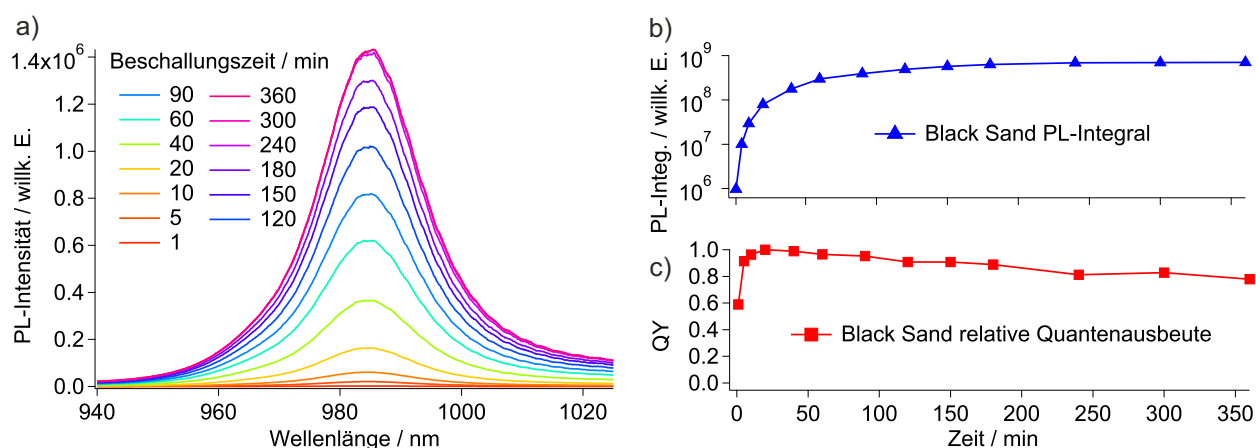


Abb. 4.7: PL-Messungen und PL-Quantenausbeuten der zeitabhängigen Messungen. a) zeitabhängige PL-Spektren der Black Sand-Probe bei einer Materialkonzentration von 1 mg/mL; b) PL-Integrale der Black Sand-Probe; c) Zeitabhängige, relative Quantenausbeute der Black Sand-Probe.

4.3.1.3 Zeitunabhängige Vergleichsmessungen und Probenübersicht

Bei den zeitunabhängigen Messungen wurden die gleichen Rohmaterialien wie bei den zeitabhängigen verwendet (Scher- bzw. Beschallungszeit: 90 min; 1 m%ige, wässrige DOC-Lösung; Rohmaterialkonzentrationen: CoMoCAT 1.7 mg/mL; Black Sand 4.2 mg/mL; HiPCO 3.8 mg/mL; Startvolumen: je 6 mL; je drei Messreihen für Beschallen und Schermischen). Anschließend wurde mit allen sechs Proben, wie in Kapitel 3.4.1.3 beschrieben, eine

DGU durchgeführt. Dadurch wurden in diesem Fall nicht nur Katalysatorreste und große Aggregate, sondern auch kleine Bündel abgetrennt und eine Chiralitätsauftrennung erreicht. Nach einer Fraktionierung in 150 μL große Fraktionen wurde durch Absorptionsmessungen (nach einer Verdünnung auf eine OD zwischen 0.2 und 0.3, jedoch wegen der Tensidverhältnisse der DGU mit einer 1.5 m%igen, wässrigen SC/SDS-Lösung) die beste (6,5)-Fraktion jeder der sechs Proben ausgewählt (vergl. Abb. 3.5). An diesen Proben wurde ebenfalls ein Vergleich der verschiedenen Materialien und Entbündelungstechniken durchgeführt, weshalb auch hier dieselben Datennormierungen in Bezug auf Kohlenstoff- und (6,5)-Röhrenanteil nötig waren. Auch die Berechnung der Quantenausbeuten erfolgte bei diesen Proben analog zu den zeitabhängigen Messungen.

Insgesamt wurden also zwölf Messreihen durchgeführt, welche im Interpretationskapitel miteinander verglichen werden sollen. Um eine eindeutige Unterscheidbarkeit zu gewährleisten, besteht die Probenbezeichnung aus drei Teilen. Der erste ist die für die jeweiligen Messreihen verwendete Zentrifugationstechnik, wobei BTZ für die zeitabhängigen Messungen und DGU für die zeitunabhängigen Messungen steht. Der zweite Teil ist die verwendete Entbündelungstechnik, mit BE für beschallte und SM für gescherte Proben. Der letzte Teil des Probennames bezeichnet das jeweils verwendete Rohmaterial, CoMo (CoMoCAT), BS (Black Sand) und HiPCO. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die 12 Proben und die dazugehörigen Abkürzungen.

Art der Probe	CoMoCAT	Black Sand	HiPCO (raw)
	Tischzentrifugation (BTZ)		
Beschallen - BE	BTZ-BE-CoMo	BTZ-BE-BS	BTZ-BE-HiPCO
Schermischen - SM	BTZ-SM-CoMo	BTZ-SM-BS	BTZ-SM-HiPCO
	Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU)		
Beschallen - BE	DGU-BE-CoMo	DGU-BE-BS	DGU-BE-HiPCO
Schermischen - SM	DGU-SM-CoMo	DGU-SM-BS	DGU-SM-HiPCO

Tabelle 4.1: Übersicht über die Probenbezeichnungen der zeitabhängigen und zeitunabhängigen Vergleichsmessungen zwischen Beschallen und Schermischen.

Abbildung 4.8 zeigt jeweils ein normiertes Absorptionsspektrum der 12 BTZ- und DGU-Messreihen (BTZ-Spektren bei 360 min Beschallungs- bzw. Scherzeit). Die Farbgebung wurde bei derartigen Vergleichen immer identisch gewählt (blau für Black Sand; rot für CoMoCAT; grün für HiPCO; die dunkleren Farben für beschallte Proben; die helleren Farben für gescherte Proben). Bei den BTZ-Daten ist die höhere Anzahl verschieden chiraler Röhren im Vergleich zu den DGU-Daten deutlich zu erkennen. Auch die Hintergrundanstiege zeigen bei den sechs Messungen einige deutliche Unterschiede. Die gescherten CoMoCAT- und HiPCO-Proben zeigen nach 360 min Scher- bzw. Beschallungszeit noch einen deutlicheren Hintergrundanstieg als die vier restlichen Messungen, was darauf hindeutet, dass diese

Proben auch nach dieser Zeit noch nicht vollständig entbündelt vorliegen. Vor allem der große Anstieg der gescherten HiPCO-Probe wird für die späteren Interpretationen noch von Bedeutung sein.

Die DGU-Daten zeigen vor allem bei den Black Sand- und CoMoCAT-Proben eine einheitlich gute Chiralitätsauftrennung. Die HiPCO-Proben enthalten noch mehr Röhren anderer Chiralitäten. Allerdings ist die verwendete DGU auch für die Anreicherung von (6,5)-Röhren aus dem CoMoCAT-Material entwickelt worden, weshalb es nicht verwunderlich ist, dass diese DGU beim HiPCO-Material etwas schlechter funktioniert (vergl. Abb. 3.14). Die Messung wird bei der gescherten HiPCO-Probe zusätzlich durch eine sehr geringe OD erschwert, was vermutlich die Ursache für die Abweichungen in den beiden Spektren ist. Die Unterschiede der (6,5)-S₁-Signalpositionen lassen sich durch unterschiedlich starke Verdünnungen mit der 1.5 m%igen, wässrigen SC/SDS-Lösung erklären.

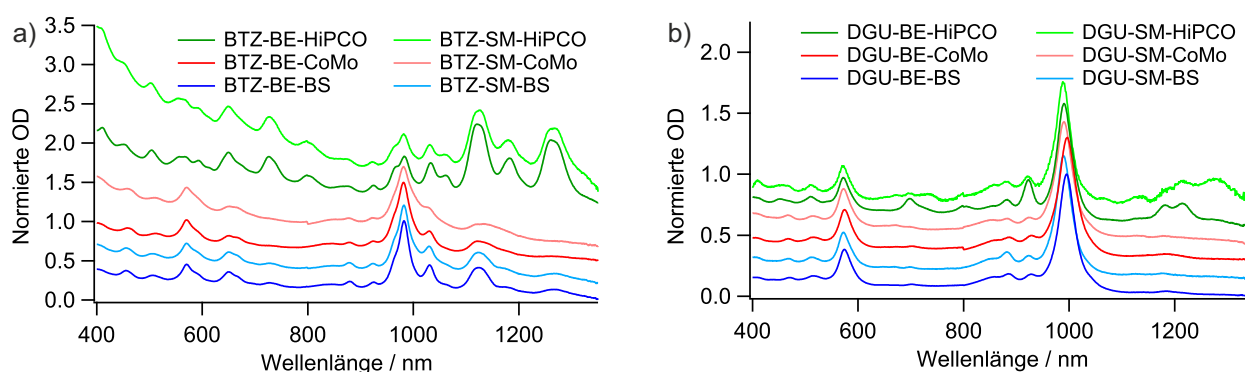


Abb. 4.8: a) Normierte Absorptionsspektren der BTZ-Messungen bei 360 min Beschallungs- bzw. Scherzeit; b) normierte Absorptionsspektren der jeweils besten (6,5)-Fraktion der DGU-Messungen.

4.3.1.4 Vergleichsmessung zweier HiPCO-Materialien

Bei den beiden HiPCO-Materialien in Tabelle 3.1 handelt es sich ebenso wie bei CoMoCAT und Black Sand um ein aufgereinigtes (pure; 81.61 % C) und ein nicht aufgereinigtes (raw; 48.16 % C) Nanorohrmaterial. Diese sollten auch auf ihre Dispergierungseffizienz durch das Schermischen untersucht werden (1 m%ige, wässrige DOC-Lösung; Rohmaterialkonzentrationen: HiPCO (pure) 0.39 mg/mL; HiPCO (raw) 1.71 mg/mL; Startvolumen je 10 mL; zwei Messreihen für Schermischen). Da aufgrund der sehr geringen Dichte des aufgereinigten Materials von einer wesentlich höheren Röhrenkonzentration in der späteren Suspension auszugehen war, wurde von dem nicht aufgereinigten Material eine entsprechend höhere Startkonzentration verwendet. Die Gesamtscherzeit lag bei 5 h. In dieser Zeit wurden, ähnlich wie bei den zeitabhängigen BTZ-Messungen, in regelmäßigen Abständen je elf Proben entnommen (Probenvolumen 250 μ L; genaue Zeiten siehe Abb. 4.17). Auch hier wurde wegen der großen Anzahl der Proben eine Tischzentrifugation durchgeführt (40 min; 14000 rpm).

Anschließend wurden zum Vergleich der Konzentrationen Absorptionsspektren aufgenommen.

Eine Vergleichbarkeit zu den BTZ-Messungen ist nicht gegeben, da einige Parameter verändert waren (Startvolumen 10 mL statt 9 mL, Zentrifugationszeit 40 min statt 60 min). Zudem lag zwischen beiden Experimenten eine Zeit von fast 18 Monaten. Von exakt gleicher Beschaffenheit des Rohmaterials kann deshalb nicht mehr ausgegangen werden.

4.3.1.5 Probenherstellung zur Bestimmung der Röhrenbeschädigungen

Um die durch die beiden Entbündelungstechniken verursachten Röhrenbeschädigungen miteinander vergleichen zu können, mussten zunächst die entsprechenden (6,5)-angereicherten Proben mit ausreichend hoher optischer Dichte und dem benötigten Startvolumen von 2 x 6 mL hergestellt werden. Da die höchsten (6,5)-Nanorohrkonzentrationen mit dem CoMoCAT-Material erreicht werden können, wurde es für diese Präparation verwendet (Beschallungszeit: 5 min; 1 m%ige, wässrige DOC-Lösung; insgesamt 14 Probenröhrchen, verteilt über drei DGUs).

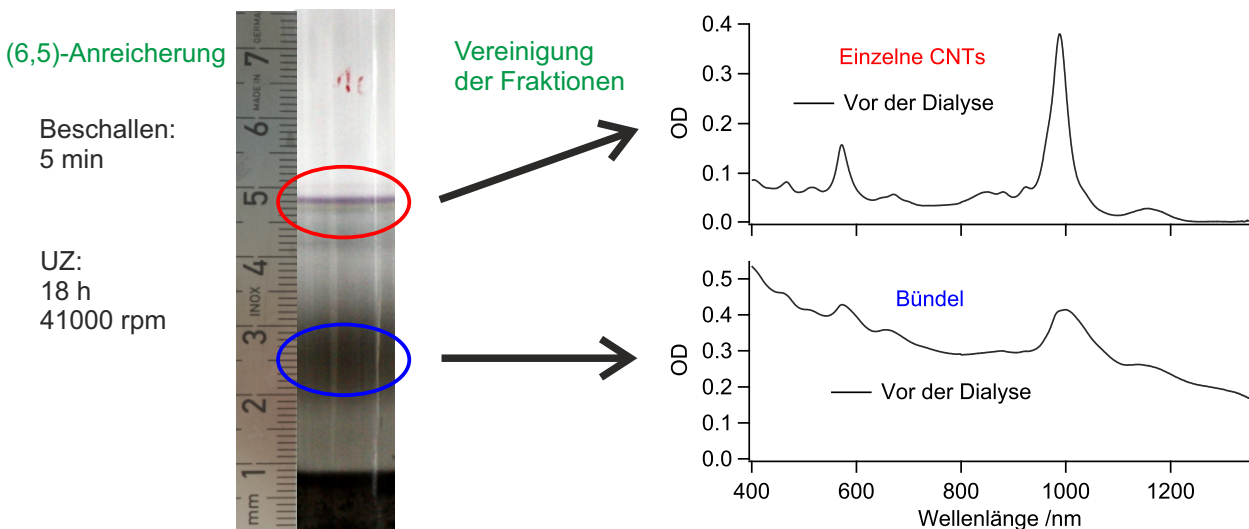


Abb. 4.9: Probenherstellung für den Vergleich der Röhrenbeschädigung. Um aufgrund der geringen Beschallungsdauer von 5 min genügend Probenmaterial zu erhalten, wurden nach der (6,5)-Anreicherung die besten 39 Einzelrohrfraktionen von 14 Probenröhrchen vereinigt.

Die Abbildungen 4.9 und 4.10 geben einen Überblick über die Probenpräparation. Da die Röhren nicht schon vor der eigentlichen Messung beschädigt werden sollten, wurde für die (6,5)-Anreicherung nur eine Beschallungszeit von 5 min gewählt. Entsprechend niedrig war die Röhrenkonzentration in der so erhaltenen Suspension. Dies hatte auch zur Folge, dass die verschiedenen Nanorohrbanden im Zentrifugationröhrchen nach der DGU im Vergleich zu höheren Konzentrationen viel besser zu erkennen waren (Die meisten Röhren befinden sich in aggregiertem Zustand am Boden des Röhrchens; vergl. Abb. 3.3 rechts). Das rote Oval

markiert die Bande mit den benötigten (6,5)-Einzelröhren (150 μL -Fraktionen), während kleinere Bündel im Bereich des blauen Ovals (500 μL -Fraktionen) zu finden sind. Diese wurden als Vergleich zu den Einzelröhren ebenfalls untersucht, sodass sich insgesamt vier Messreihen ergaben.

Da insgesamt am Ende ein Volumen von 12 mL von beiden Proben benötigt wurde, war die Vereinigung der Fraktionen mehrerer Probenröhrchen notwendig. Für die Einzelrohrproben wurden insgesamt 39 Fraktionen aus 14 Röhrchen (ca. 5.1 mL) und für die Bündelproben 8 Fraktionen aus 8 Röhrchen (ca. 3.8 mL) vereinigt. Abbildung 4.9 zeigt rechts je das Absorptionsspektrum der dadurch erhaltenen Proben.

Um einen Großteil des nach der DGU in den Proben vorhandenen Iodixanols zu entfernen und die vorhandenen Tenside durch 1 m% DOC auszutauschen, wurde anschließend eine Dialyse durchgeführt (2 h; MWCO 50 kD). Die Absorptionsspektren vor und nach der Dialyse (siehe Abb. 4.10 links) zeigen für beide Proben jeweils eine Verringerung der Nanorohrkonzentration. Diese ist zum einen bedingt durch eine Zunahme des Probenvolumens während der Dialyse und zum anderen durch die geringe Durchlässigkeit der Dialysemembran für Nanoröhren. Außerdem kann bei der Einzelrohrprobe eine Blauverschiebung von 988 nm zu 981 nm beobachtet werden, was bei der Bündelprobe nicht der Fall ist. Dieser wird durch die vom Tensidaustausch hervorgerufene Umgebungsänderung verursacht. Hier wird eine der in den Grundlagen diskutierten, allgemeinen Eigenschaften von Kolloiden deutlich. Einzeln suspendierte Röhren werden aufgrund ihrer größeren Oberfläche zur äußeren Umgebung durch eine Umgebungsänderung wesentlich stärker beeinflusst als in Bündeln vorliegende Röhren.

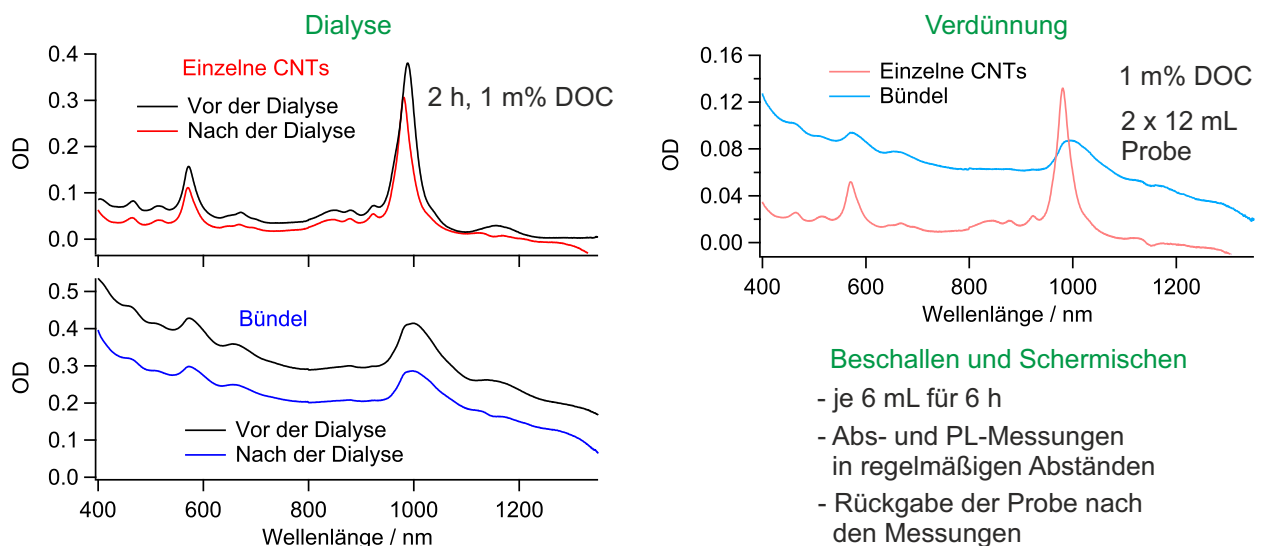


Abb. 4.10: Probenherstellung für den Vergleich der Röhrenbeschädigung. Dialyse der beiden Proben für den Austausch der vorhandenen Tenside gegen 1 m% DOC und Entfernung des Iodixanols sowie Verdünnung auf ein Probenvolumen von je 12 mL mit 1 m%iger DOC-Lösung.

Nach der Dialyse wurden beide Proben mit 1 m%iger DOC-Lösung auf jeweils ein Volumen

von 12 mL verdünnt. Abbildung 4.10 zeigt rechts die dazugehörigen Absorptionsspektren. Diese wurden anschließend für 6 h beschallt bzw. geschert. Dabei wurden in regelmäßigen Abständen Proben (150 μ L) für Absorptions- und PL-Messungen entnommen, welche sofort untersucht und zur restlichen Probe zurückgegeben wurden. So konnte das Probenvolumen über die gesamte Scher- bzw. Beschallungszeit annähernd konstant gehalten werden. Im Gegensatz zu den BTZ- und DGU-Messungen wurde in diesem Fall keine Zentrifugation nach dem Experiment durchgeführt. Die genauen Zeiten für die Probenentnahmen sind in Abbildung 4.11 bzw. 4.12 zu finden. Der jeweilige Startwert liegt bei einer Zeit von 5 min, entsprechend der schon verwendeten Beschallungszeit bei der (6,5)-Anreicherung. Die Absorptionsspektren bei einer Zeit von 5 min entsprechen also denen von Abbildung 4.10.

Die Absorptionsspektren der beschallten Proben (siehe Abb. 4.11) zeigen sowohl für die Einzelrohr- als auch für die Bündelprobe einen kontinuierlichen Anstieg des Spektrenuntergrunds mit der Beschallungszeit. Bei längerer Beschallung wird der Anstieg im IR-Bereich zunehmend größer und fällt über 1300 nm wieder stark ab. Bei der Bündelprobe kann zudem schon beim 10 min-Spektrum ein erheblich schmaleres und zudem blauverschobenes Signal beobachtet werden. Danach sind bei längerer Beschallung, genau wie bei der Einzelrohrprobe, keine größeren Veränderungen mehr sichtbar. Dies deutet darauf hin, dass die meisten der in dieser Proben vorhandenen kleinen Bündel schon in den ersten Minuten der Beschallung aufgebrochen werden.

Um auch kleine Veränderungen der Breite und Position der (6,5)-S₁-Signale sowie der dazugehörigen PL-Signale zu bestimmen, wurden Fits mit einer Lorentz-Funktion durchgeführt. Die Resultate dieser Fits werden im Diskussionskapitel erläutert.

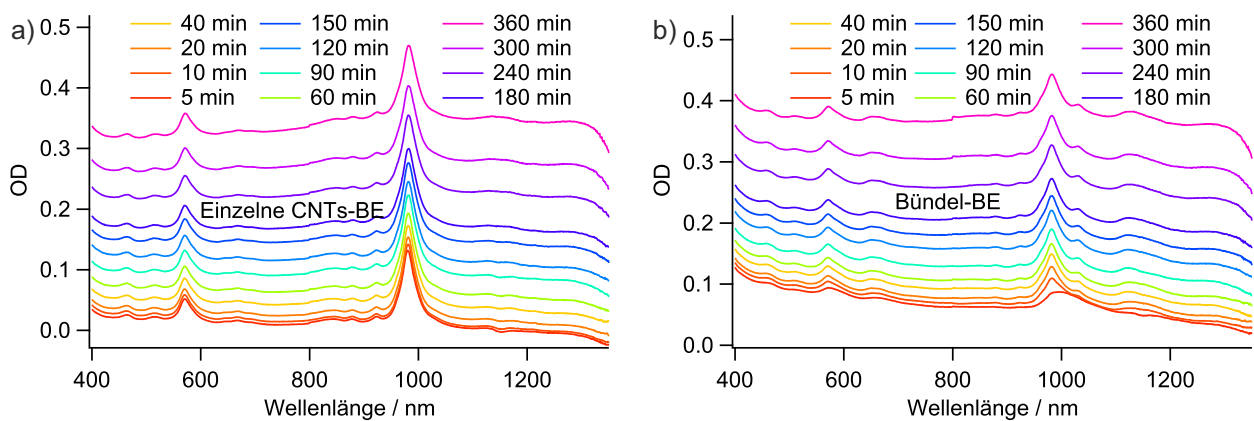


Abb. 4.11: Vergleich der Röhrenbeschädigungen - Zeitabhängige Absorptionsspektren der beschallten a) Einzelrohrprobe und b) Bündelprobe.

Die Absorptionsspektren der gescherten Proben (siehe Abb. 4.12) zeigen im Vergleich zu den beschallten Proben nur sehr geringe Veränderungen mit der Scherzeit. Beim (6,5)-S₁-Signal sind weder bei der Einzelrohrprobe noch bei der Bündelprobe starke Veränderungen erkennbar. Auch diese Signale wurden daher mit Lorentz-Funktionen gefittet. Eine starke

Veränderung ist allerdings auf der linken Seite der Bündelspektren zu sehen. Diese steigen mit zunehmender Scherzeit hin zu kleineren Wellenlängen immer stärker an.

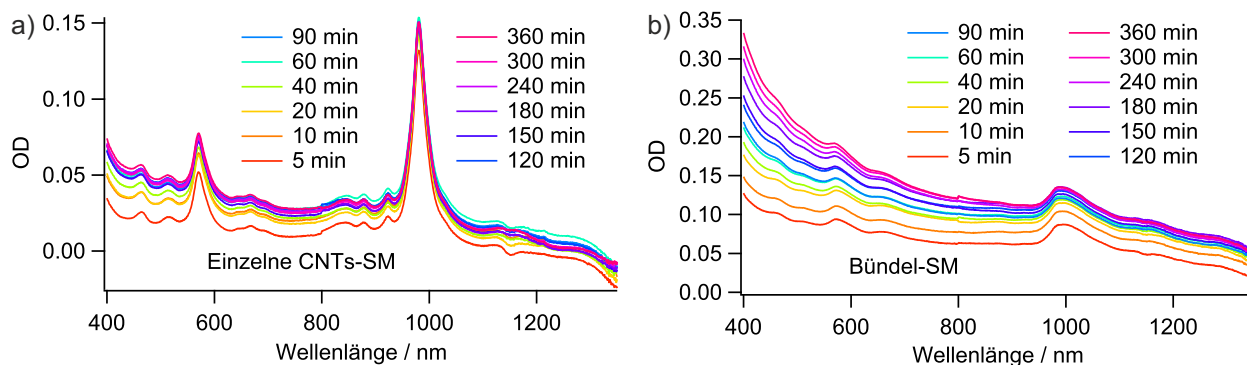


Abb. 4.12: Vergleich der Röhrenbeschädigungen - Zeitabhängige Absorptionsspektren der gescherten a) Einzelrohrprobe und b) Bündelprobe.

Um herauszufinden, ob der starke Untergrundanstieg der Absorptionsspektren beschallter Proben in Zusammenhang mit den Nanoröhren in der Probe steht, wurde eine 1 m%ige, wässrige DOC-Lösung ebenfalls für 6 h beschallt. Auch hier wurden in regelmäßigen Abständen Absorptionsspektren aufgenommen, wobei das Vorgehen identisch zu den vorangegangenen Messungen war. Abbildung 4.13 a) zeigt das Ergebnis des Experiments, welches einen identischen Anstieg des Untergrunds zeigt. Dieser ist also unabhängig von den Nanoröhren. Dies entspricht auch dem Ergebnis von Naumov *et al.*,^[142] welcher eine 1 m%ige, wässrige SDBS-Lösung für 3 h beschallt. Ein Unterschied ist allerdings, dass ein Anstieg hin zu kleineren Wellenlängen anstatt hin zu größeren Wellenlängen beobachtet wird.

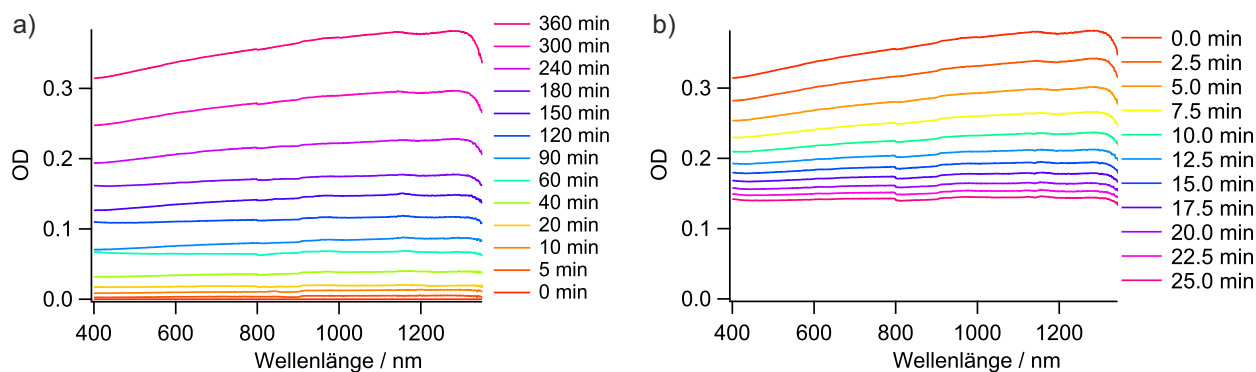


Abb. 4.13: a) Durch Beschallen hervorgerufene, zeitliche Änderung von Absorptionsspektren einer 1 m%igen, wässrigen DOC-Lösung; b) Zeitliche Änderung des DOC-Spektrums nach einer Beschallungszeit von 360 min; die Probe wurde elfmal im Abstand von jeweils 2.5 min gemessen.

Wird die 360 min beschallte Suspension stengelassen und in regelmäßigen Abständen von 2.5 min Absorptionsspektren aufgenommen, kann innerhalb von 25 min ein Absinken des Untergrunds auf unter die Hälfte des ursprünglichen Signals festgestellt werden (siehe

Abb. 4.13 b). Naumov *et al.* beobachten nach 12 h Stehen oder leichter Zentrifugation wieder das ursprünglich vor dem Beschallen gemessene Signal. Sie interpretieren dies mit der Bildung von kleinen Partikeln mit einer Dichte größer als die von Wasser, an denen das Licht gestreut anstatt absorbiert wird. Als Ursprung der Partikel werden durch die Kavitationen verursachte, chemische Reaktionen von SDBS vermutet.

Wird jedoch die beschallte DOC-Lösung mit einer nicht beschallten verglichen, fällt eine deutliche Graufärbung der beschallten Lösung auf (siehe Abb. 4.14 a). Dies deutet eher auf eine Streuung an Partikeln der Titan-Legierung der beim Beschallen verwendeten Mikrospitze als auf eine chemische Reaktion des verwendeten Tensids hin.

Durch Berechnung der Differenz aus der Intensität des Untergrunds bei 400 nm und dem (6,5)-S₁-Maximum der jeweiligen Spektren kann der zeitliche Untergrundverlauf der vier Messreihen graphisch dargestellt und verglichen werden (siehe Abb. 4.14 b). Bei den beiden Beschallungsmessreihen bestätigt sich die Unabhängigkeit des Untergrunds von der Nanorohrprobe. Mit Ausnahme des Anfangsbereichs, wo sich das S₁-Signal der Bündelprobe stark verändert, verlaufen die beiden Kurven nahezu parallel. Bei den gescherten Proben ist der Spektrenuntergrund allerdings nicht unabhängig von der Probe. Während bei den Einzelröhren ein leichter Anstieg, vor allem in den ersten zwei Stunden zu erkennen ist, verläuft der Anstieg der Bündelprobe wesentlich steiler. Dies wird im Diskussionsteil nach Betrachtung der Quantenausbeuten sowie der Fitdaten für (6,5)-S₁-Signalbreite und -position noch genauer diskutiert.

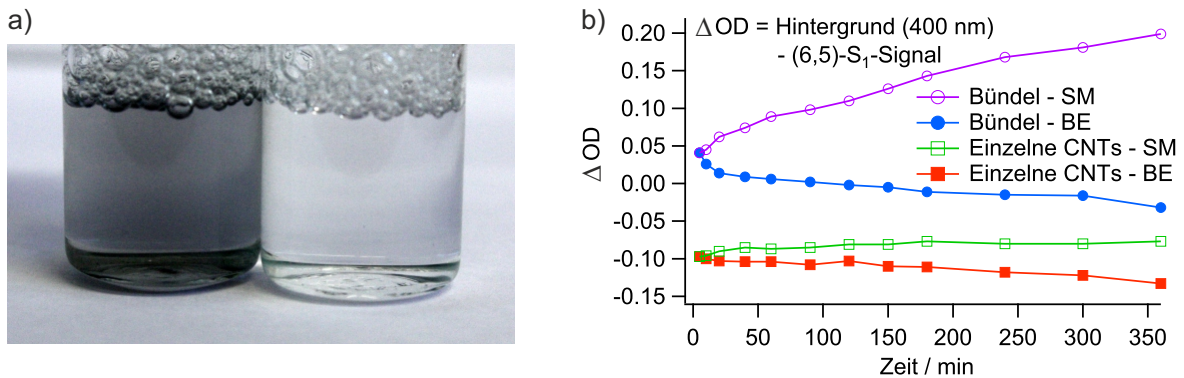


Abb. 4.14: a) Vergleich der beschallten DOC-Lösung (links) mit einer nicht beschallten (rechts); b) Vergleich der Differenzen zwischen den Hintergründen der in Abb. 4.11 und 4.12 gezeigten Absorptionsspektren bei 400 nm und dem jeweiligen Maximum des (6,5)-S₁-Signals.

4.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden Unterkapitel behandeln die Ergebnisse der zuvor beschriebenen Vergleichsmessungen. Zunächst werden die Dispergierungseffizienzen der beiden BTZ- und DGU-Messreihen, welche jeweils CoMoCAT-, Black Sand- und HiPCO-Material (raw), sowie beschallte und gescherte Proben beinhalten, beschrieben. Zusätzlich werden auch Unterschiede zwischen den beiden HiPCO-Materialien erläutert. Anschließend folgen die Bewertung der Dispergierungsgeschwindigkeiten anhand der BTZ-Messungen und die Diskussion der Entbündelungseffizienzen. Aufbauend auf den bis dahin besprochenen Ergebnissen werden dann Quantenausbeuten von allen Experimenten verglichen, was wiederum Rückschlüsse auf die Röhrenqualitäten der verschiedenen Materialien und Entbündelungstechniken ermöglicht. Im letzten Unterkapitel werden schließlich Absorptionsdaten und Quantenausbeuten aus den Messungen der Röhrenbeschädigungen diskutiert.

4.3.2.1 Vergleich der Dispergierungseffizienzen

Um die Konzentrationsverläufe der sechs zeitabhängigen BTZ-Messungen miteinander vergleichen zu können (siehe Abb. 4.15 a), wurden, wie in Abbildung 4.5 am Beispiel der beschallten Black Sand-Probe gezeigt, die OD-Maxima der (6,5)-S₁-Signale für eine Rohmaterialkonzentration von 1 mg/mL aufgetragen.

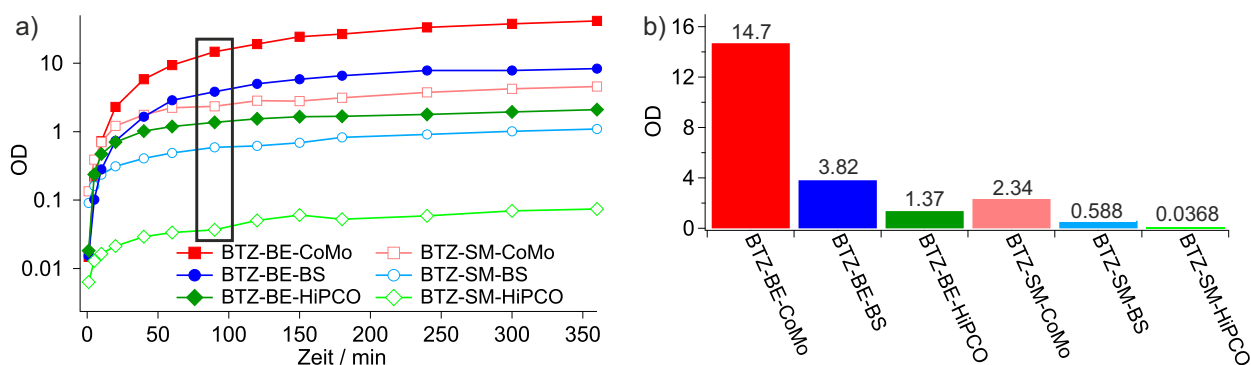


Abb. 4.15: a) OD-Vergleiche der sechs zeitabhängigen BTZ-Messungen bei einer Rohmaterialkonzentration von 1 mg/mL; ausgefüllte Signale: beschallte Proben; nicht ausgefüllte Signale: gescherte Proben; b) Lineares Balkendiagramm der Nanorohr-ODs bei einer Entbündelungszeit von 90 min (in Teil a markiert durch das schwarze Rechteck)

Bei allen drei Materialien ist die Nanorohr-OD der beschallten Proben (ausgefüllte Signale) wesentlich höher als die der gescherten Proben (nicht ausgefüllte Signale). Dies ist auch das erwartete Ergebnis für den Dispergierungsprozess, da beim Beschallen erheblich größere Kräfte wirken. Der Graph zeigt außerdem, dass der Dispergierungsprozess vor allem bei den gescherten Proben nach sechs Stunden bei weitem noch nicht vollständig ist. Sollen ähnliche

Konzentrationen wie durch das Beschallen erreicht werden, muss die Scherzeit also erheblich verlängert, beziehungsweise die an das Medium abgegebene Energie durch schnellere Drehgeschwindigkeiten oder höhere Viskosität des Mediums erhöht werden.

Neben der Konzentration ist auch der Einfluss beider Dispergierungstechniken auf die Röhrenqualität von großer Bedeutung. Dies kann allerdings nur mit Hilfe der Quantenausbeuten verglichen werden. Wie in den Grundlagen besprochen, wird die Quantenausbeute sowohl von Röhrenlänge als auch Defekten auf den Röhren beeinflusst und ist deshalb eine passende Technik um die Röhrenqualität abzuschätzen. Außerdem enthalten die Kurven aus Abbildung 4.15 keine Informationen wie groß die Verhältnisse zwischen einzelnen (6,5)-Röhren und kleinen Bündeln in den sechs Proben jeweils sind. Dies wird im Verlauf der weiteren Diskussion mit Vergleichen zwischen den BTZ- und DGU-Messungen, Quantenausbeuten und Veränderungen im Hintergrund der Absorptionsspektren bewertet.

Die Konzentrationsreihenfolgen der drei Materialien sind für beide Dispergierungstechniken identisch: CoMoCAT (rot) > Black Sand (blau) > HiPCO (grün). Wie oben erläutert, sagt diese Reihenfolge aber noch nichts über die Dispergierungseffizienzen aus. Um Vergleiche vor und nach den beiden Datennormierungen sowie mit den DGU-Messungen zu erleichtern, werden die Intensitäten der sechs Proben als Balkendiagramm aufgetragen (siehe Abb. 4.15 b). Da für die DGU-Messungen eine Entbündelungszeit von 90 min gewählt wurde, werden diese Werte auch für das Diagramm verwendet.

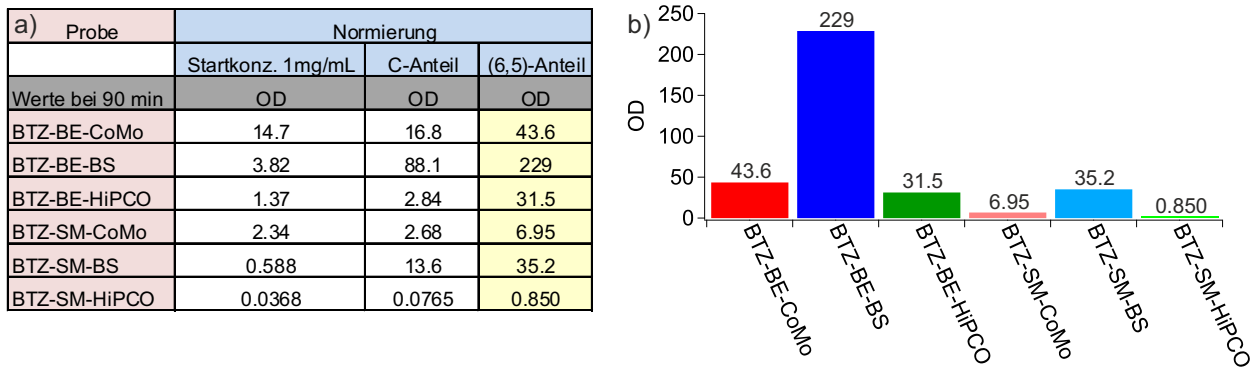


Abb. 4.16: a) Überblick über die Normierungen der BTZ-Messungen in Bezug auf Kohlenstoff- und (6,5)-Röhrenanteil (Erklärung der Normierungen siehe Kap. 4.3.1.2); b) OD-Vergleich durch ein Balkendiagramm nach der Berücksichtigung unterschiedlicher Kohlenstoff- und (6,5)-Röhrenanteile in den Ausgangsmaterialien (gelb markierte Werte in der Tabelle).

Abbildung 4.16 a) zeigt nochmals die ursprünglichen Werte der sechs BTZ-Messungen sowie deren Änderungen bei Berücksichtigung von Kohlenstoff- und (6,5)-Röhrenanteil. Das Ergebnis wird wiederum als Balkendiagramm dargestellt (siehe Abb. 4.16 b). Dieses zeigt eine veränderte Reihenfolge für die drei Materialien: Black Sand > CoMoCAT > HiPCO. Die Konzentration des HiPCO-Materials ist nach wie vor am geringsten. Hier scheint die

Dispergierung mit beiden Techniken am wenigsten effizient zu sein. Die optische Dichte ist bei der gescherten Probe trotz der beiden Annahmen immer noch unterhalb von eins. Die Black Sand-Probe zeigt bei weitem die höchste Konzentration. Diese ist bei beiden Techniken ca. fünf mal größer als beim CoMoCAT-Material. Bezogen auf den eingewogenen Kohlenstoff kann also hier am einfachsten eine Nanorohrsuspension hergestellt werden. Wie schon erwähnt sind jedoch die Anteile an amorphem Kohlenstoff nicht bekannt. Wird allerdings bei einer Annahme von 100 % Kohlenstoff nach der ersten Datennormierung von mehr amorphem Kohlenstoff im unaufgereinigten Black Sand-Material ausgegangen, ist dadurch dementsprechend auch der Gesamtröhrenanteil niedriger als beim CoMoCAT-Material. Dies bedeutet wiederum, dass der Konzentrationsunterschied sogar noch größer bzw. die Effizienz der Dispergierung bei Black Sand sogar noch höher zu bewerten wäre.

Zum Vergleich wurden auch die Dispergierungseffizienzen des aufgereinigten (pure) und des nicht aufgereinigten (raw) HiPCO-Materials durch Schermischen verglichen. Abbildung 4.17 zeigt die zeitabhängigen Absorptionsspektren der beiden Messreihen, wiederum jeweils umgerechnet auf eine Rohmaterialkonzentration von 1 mg/mL und mit der ersten Datennormierung von 100 % Kohlenstoff. Die jeweiligen Anteile an amorphem Kohlenstoff sind wiederum nicht bekannt, wobei die für CoMoCAT und Black Sand dargelegten Überlegungen bei diesem Vergleich aber ebenso zutreffen sollten. Die beiden Fotos in den rechten, oberen Ecken von Abbildung 4.17 zeigen jeweils dieselbe Masse (ca. 3.9 mg) der betreffenden HiPCO-Substanzen. Die Dichte des aufgereinigten Materials ist deutlich geringer und somit die Oberfläche deutlich größer, weshalb auch mit einer besseren Dispergierbarkeit durch das Schermischen gerechnet wurde.

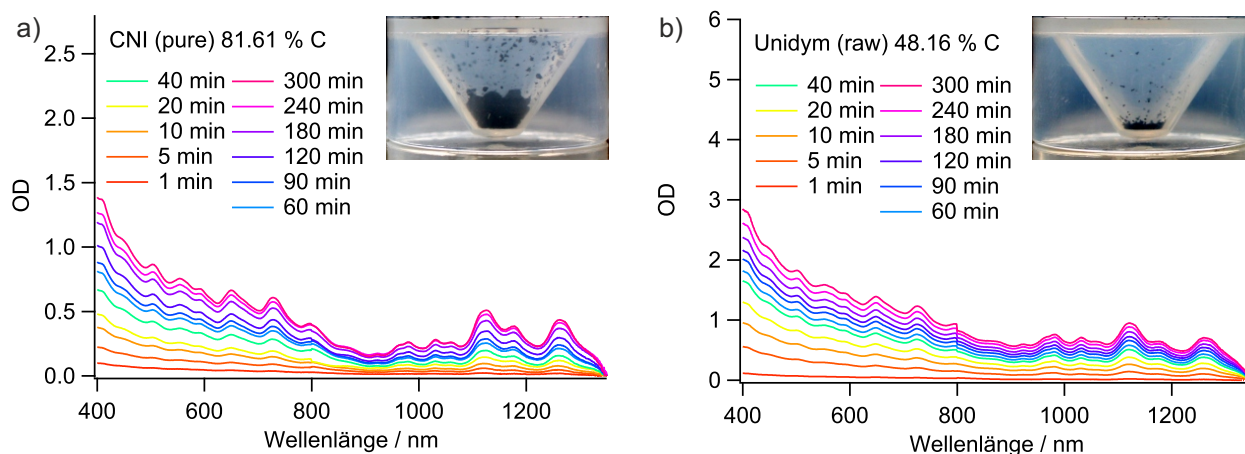


Abb. 4.17: Absorptionsspektren des durch Schermischen durchgeführten OD-Vergleichs von a) aufgereinigtem und b) nicht aufgereinigtem HiPCO-Material; die Fotos in den Ecken zeigen jeweils dieselbe Masse (ca. 3.9 mg) der entsprechenden Substanzen.

Die Absorptionsspektren zeigen jedoch, dass, entgegen den Erwartungen, die Nanorohrkonzentrationen in dem nicht aufgereinigten Material höher sind. Auch bei diesem Vergleich

ist also die Herstellung der Nanorohrsuspension mit dem weniger kohlenstoffhaltigen Material effektiver. Allerdings ist der Unterschied weit weniger groß als im vorherigen Vergleich (fünffmal höher bei Black Sand/CoMoCAT und nur zweimal höher bei HiPCO (raw)/HiPCO (pure)). Der deutliche Unterschied in Materialdichte und -oberfläche könnte also doch eine Rolle bei der Dispergierbarkeit spielen. Ein weiterer Einfluss könnte der bei Black Sand hohe Anteil an Siliziumdioxid-Trägermaterial und der dadurch niedrige Kohlenstoffanteil sein. Durch die Partikel wird eine effektive Bündelung der Röhren verhindert und erleichtert somit die Herstellung von Suspensionen. Ob sich dies beim Schermischen auch positiv für die Dispergierung einzelner Röhren bemerkbar macht, soll im weiteren Verlauf der Diskussion noch geklärt werden. Bei den HiPCO-Materialien ist der Unterschied der Kohlenstoffanteile sehr viel niedriger. Dementsprechend kleiner sind auch die Konzentrationsunterschiede.

Bei den zeitunabhängigen DGU-Messungen wurden die beiden Datennormierungen ebenso wie bei den BTZ-Messungen angewendet. Abbildung 4.18 zeigt analog zu den BTZ-Messungen eine Tabelle mit den entsprechenden Konzentrationsveränderungen der jeweils besten (6,5)-Fraktion jeder Probe nach DGU und Fraktionierung (vergl. Abb. 4.8 b) sowie dem Endergebnis als Balkendiagramm. Dieses zeigt sowohl für die beiden Dispergiermethoden als auch für die drei Materialien dieselbe Reihenfolge wie bei den BTZ-Messungen (vergl. Abb. 4.16 b), allerdings mit etwas anderen Intensitätsverhältnissen. Im Unterschied zu den vorher diskutierten Daten, wo in jeder Probe eine mehr oder weniger ausgeprägte Röhrenbündelung vorlag, handelt es sich in diesem Fall allerdings ausschließlich um einzeln dispergierte Röhren. Deshalb ermöglichen Vergleiche dieser Daten in den nächsten Unterkapiteln auch Aussagen über die Qualität der Entbündelung in den unterschiedlichen Proben.

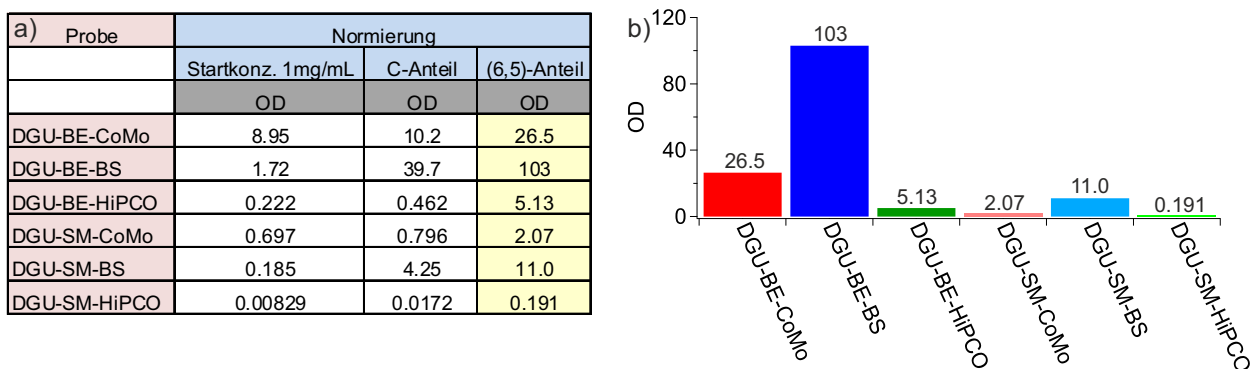


Abb. 4.18: a) Überblick über die Normierungen der DGU-Messungen in Bezug auf Kohlenstoff- und (6,5)-Röhrenanteil (Erklärung der Normierungen siehe Kap. 4.3.1.2); b) OD-Vergleich durch ein Balkendiagramm nach der Berücksichtigung unterschiedlicher Kohlenstoff- und (6,5)-Röhrenanteile in den Ausgangsmaterialien (gelb markierte Werte in der Tabelle).

4.3.2.2 Bewertung der Dispergierungsgeschwindigkeiten

Da die Konzentrationsveränderungen bei der Herstellung einer Nanorohrsuspension zu Beginn des Dispergierungsvorganges am größten sind, wurden in der ersten Stunde der BTZ-Messungen schon sechs der insgesamt 13 Proben entnommen. Die Auftragung dieses Anfangsbereichs (siehe Abb. 4.19 a) ermöglicht dann einen relativen Vergleich der Dispergierungsgeschwindigkeiten.

Es zeigt sich, dass die Dispergierung durch das Schermischen bei CoMoCAT und Black Sand in den ersten 10 min deutlich effektiver funktioniert als beim Beschallen. Dies kann durch die große Oberfläche der Nanorohraggregate zu Beginn des Schervorganges erklärt werden (vergl. Gl. 3.1). Die durch die große Fläche entstehenden hohen Scherkräfte führen zu einer sehr schnellen Dispergierung in den ersten Minuten. Mit Abnahme der Partikelgröße werden demzufolge auch die Scherkräfte kleiner und der Prozess entsprechend langsamer. Dies wird durch die hohen Spektrenuntergründe der dazugehörigen Absorptionsspektren bestätigt, welche auf größtenteils aggregiert vorliegende Röhren hindeuten. Dennoch wird die Oberfläche frei zugänglicher Röhren schon in den ersten Minuten deutlich vergrößert. Werden beide Techniken kombiniert und eine zuvor schon gescherte Probe durch Ultraschall weiterbehandelt, kann die Beschallungszeit zum Erreichen einer bestimmten Röhrenkonzentration möglicherweise deutlich reduziert werden. Ob dies dann auch Vorteile für die Röhrenqualität hätte, wird in Kapitel 4.3.2.5 beim Vergleich der Röhrenbeschädigungen durch die beiden Techniken deutlich. Beim HiPCO-Material ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Allerdings hat auch das vorherige Unterkapitel schon gezeigt, dass die Dispergierung durch das Schermischen bei diesem Material nur sehr schlecht funktioniert.

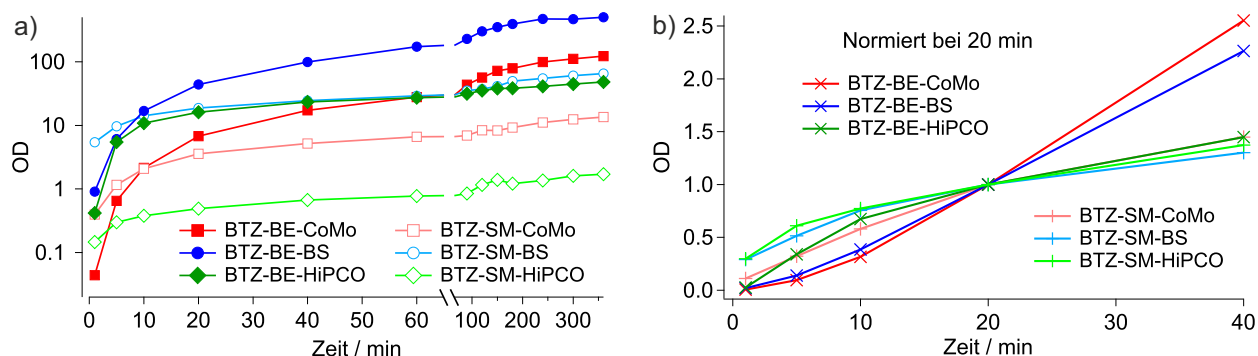


Abb. 4.19: Vergleich der Dispergierungsgeschwindigkeiten durch a) Betrachtung des Anfangsbereichs der BTZ-Messungen und b) Normierung der BTZ-Messkurven bei einer Zeit von 20 min.

In der Literatur wird von Kalinina *et. al.* noch eine weitere Kombination beider Methoden an mit Polyethylenglycol funktionalisierten Röhren diskutiert. Allerdings geht es dabei nicht um die Dispergierung, sondern um die Entbündelung der Röhren. Es wird gezeigt, dass eine Beschallung mit anschließendem Schermischen zu einer wesentlich besseren Entbündelung führt

als das Beschallen allein. In umgekehrter Reihenfolge ist der Effekt nicht zu beobachten. Dies zeigt, dass die Kombination von beiden Methoden durchaus zur Verbesserung der Probenqualität führen kann. Ob der Effekt auch an nicht funktionalisierten Röhren auftritt, müsste aber erst noch getestet werden. Möglicherweise kann die höchste Röhrenkonzentration mit guter Entbündelung und niedriger Röhrenbeschädigung auch durch mehrfachen Wechsel der Methode erreicht werden. Also zuerst Schermischen zur schnelleren Dispergierung, Wechsel zum Beschallen und erneuter Wechsel zum Schermischen zur besseren Entbündelung.^[143]

Wird die Krümmung der sechs Messkurven verglichen, fällt auf, dass die drei gescherten Proben und die beschallte HiPCO-Probe im Vergleich zu den beiden restlichen Kurven schon nach kurzer Zeit sichtbar flacher werden. Dieser Unterschied im Kurvenverlauf wird durch eine Normierung bei einer Zeit von 20 min besonders deutlich (siehe Abb. 4.19 b). Die Dispergierungsgeschwindigkeit nimmt also schon nach ca. 20-30 min ab, weshalb diese vier Proben eine viel geringere Dispergierungseffizienz aufweisen als die beschallten CoMoCAT- und Black Sand-Proben. Bei diesen wird der Konzentrationsanstieg erst nach ca. drei Stunden geringer (vergl. Abb. 4.19 a rechts zwischen 100-360 min).

4.3.2.3 Diskussion der Entbündelungseffizienzen

Die in den beiden letzten Unterkapiteln diskutierte Dispergierungseffizienz erlaubt noch keine Aussage, wie viele Einzelröhren und Bündel in den jeweiligen Proben vorliegen. Die relativen Effizienzen der Entbündelung können durch den Untergrund in den Absorptionsspektren abgeschätzt werden, da dieser in Suspensionen mit aggregierten Röhren höher ist als bei Einzelröhren und deshalb während der Entbündelung entsprechend abnimmt.^[142] Je niedriger also der Untergrund ist, desto besser entbündelt sind die Röhren der entsprechenden Probe. Dadurch ist zwar immer noch keine Berechnung von exakten Zahlenwerten möglich, die Proben können jedoch verglichen und nach der Qualität der Entbündelung sortiert werden. Hierzu wurden die Spektren der BTZ-Messreihen jeweils beim Maximum des (6,5)-S₁-Signals normiert und die optische Dichte bei 400 nm abgelesen. Da die HiPCO-Proben weniger (6,5)-Röhren enthalten, mussten die abgelesenen Werte noch durch das zuvor durch die Multipeakfits bestimmte (6,5)-Verhältnis geteilt werden (vergl. Abb. 4.6; (6,5)-Röhrenverhältnis: 38.5 % / 9.0 % = 4.3). Abbildung 4.20 a) verdeutlicht die zeitliche Änderung des Untergrunds durch die zwei normierten Absorptionsspektren der gescherten Black Sand-Probe bei 5 und 360 min. Bei diesem Beispiel kann bei 400 nm eine Abnahme der optischen Dichte von 0.88 auf 0.50 beobachtet werden.

Die zeitliche Auftragung der Werte liefert den in Abbildung 4.20 b) dargestellten Graphen. Dieser zeigt die effizienteste Entbündelung bei den beschallten Black Sand- und HiPCO-Proben. Da bei Black Sand auch die Dispergierungseffizienz sehr groß ist, ist dies für diese Probe kein überraschendes Ergebnis. Bei der HiPCO-Probe hingegen ist die Röhrenkonzentration im Vergleich dazu sehr niedrig. Die wenigen, dispergierten Röhren scheinen jedoch

gut entbündelt vorzuliegen. Es fällt außerdem auf, dass es die beiden nicht aufgereinigten Materialien sind, welche die beste Entbündelung zeigen. Auch hier könnten also wiederum die hohen Anteile nicht kohlenstoffhaltiger Partikel eine Rolle spielen.

Werden die zeitlichen Veränderungen der beiden Messreihen betrachtet, fällt auf, dass der Untergrund jeweils nur die ersten 30-40 min geringer wird und danach annähernd konstant bleibt. Dies deutet darauf hin, dass die Röhren sehr schnell entbündelt werden, was natürlich auch für die über die Beschallungszeit neu dispergierten Röhren gilt. Demnach liegen also zu jedem Zeitpunkt während des Beschallungsvorganges relativ wenige nicht entbündelte Röhren in der Suspension vor. Dies wiederum sollte die in Kapitel 4.2.2.1 diskutierte Nanorohrkürzung durch Ultraschall begünstigen. Ob dies zutrifft, wird im nächsten Kapitel durch die Quantenausbeuten der Messreihen diskutiert.

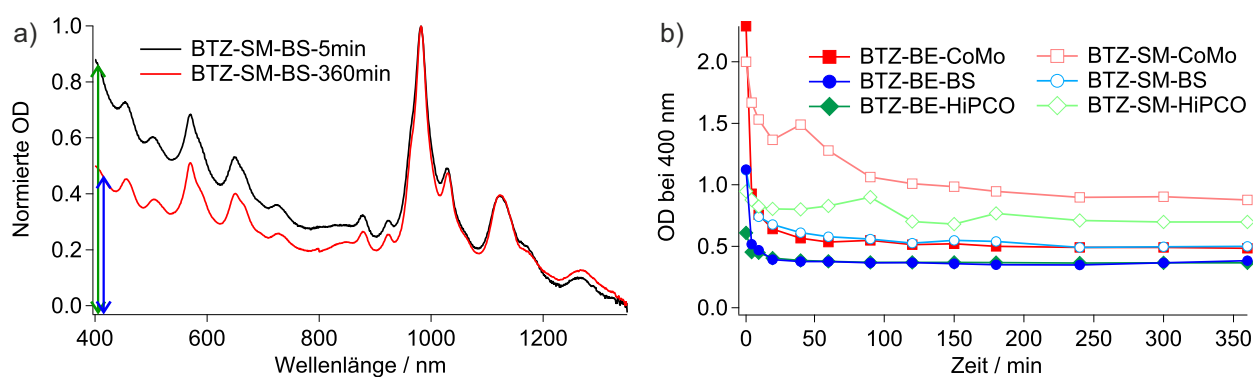


Abb. 4.20: Vergleich der Entbündelungseffizienzen anhand des Untergrunds der BTZ-Absorptionsspektren; a) normierte Absorptionsspektren der gescherten Black Sand-Probe bei 5 und 360 min. Die beiden Pfeile verdeutlichen die Untergrundänderung bei 400 nm; b) zeitliche Untergrundänderung der sechs BTZ-Messreihen bei 400 nm.

Ob die Entbündelung wirklich vollständig abläuft, wenn nach einigen Stunden weniger Röhren neu dispergiert werden, kann nicht genau geklärt werden. Der Untergrund ist zwar nach 360 min bei HiPCO- und Black Sand-Probe immer noch wesentlich höher als bei einer Einzelrohrprobe (vergl. Abb. 4.8 a und 4.8 b), das Spektrum zeigt aber in diesem Bereich auch noch viele Röhren anderer Chiralität. Dadurch ist eine Vergleichbarkeit nicht gegeben.

Die restlichen vier Messreihen zeigen alle einen höheren Untergrund als die beiden eben diskutierten. Die Entbündelungseffizienzen sind dementsprechend geringer und es liegt ein höherer Anteil der Röhren gebündelt vor. Wie schon erwartet, liegt bei den gescherten Proben jeweils eine geringere Entbündelung als bei den beschallten vor. Allerdings ist der Unterschied bei der Black Sand-Probe geringer als bei den beiden anderen Proben. Hier sollte also beim Verhältnis zwischen Einzelröhren und Bündeln im Vergleich zur jeweiligen beschallten Probe auch die größte Ähnlichkeit bestehen. Dies wird in diesem Unterkapitel noch durch einen Vergleich von BTZ- und DGU-Daten diskutiert.

Für die beiden Entbündelungstechniken ergeben sich die folgenden Effizienzreihenfolgen: Beschallt: Black Sand = HiPCO > CoMoCAT; Geschert: Black Sand > HiPCO > CoMoCAT. Das Black Sand-Material wird also mit beiden Techniken am besten entbündelt. Bei der HiPCO-Probe zeigt sich, dass das Schermischen nicht nur bei der Dispergierung, sondern auch bei der Entbündelung sehr schlecht funktioniert. Am schlechtesten ist die Entbündelungseffizienz jedoch jeweils bei den CoMoCAT-Proben. Dadurch ist vor allem bei der gescherten CoMoCAT-Probe keine besonders hohe PL-Quantenausbeute zu erwarten. Zudem wird deutlich, wie gravierend die Aufreinigung die Eigenschaften von Nanorohrrohmaterialien beeinflussen kann.

Die Betrachtung der zeitlichen Veränderungen zeigt bei allen vier oberen Messreihen eine Verringerung des Untergrunds über die gesamte Messzeit. Innerhalb der 6 h wird bei keiner der vier Proben der Grad der Entbündelung der beiden oben diskutierten Messreihen erreicht. Die Entbündelungsgeschwindigkeit ist demnach viel langsamer. Außerdem ist bei der Dispergierung von neuem Nanorohrmaterial das schon vorhandene auch bei weitem noch nicht so gut entbündelt. Vor allem bei der beschallten CoMoCAT-Probe sollte sich dies positiv auf die Röhrenkürzung durch Ultraschall auswirken. Eine genauere Diskussion erfolgt ebenfalls im nächsten Unterkapitel mit Hilfe der PL-Quantenausbeuten.

Werden die Konzentrationsdaten beschallter Proben durch die von gescherten Proben geteilt, erhält man Informationen darüber, wieviel effektiver das Beschallen jeweils ist. Abbildung 4.21 zeigt die Verhältnisse der drei Materialien sowohl für die BTZ- (blau) als auch für DGU-Messdaten (rot) bei einer Messzeit von 90 min. Hierbei ist erneut zu beachten, dass bei den BTZ-Daten die Verhältnisse von Gemischen aus Einzelröhren und Bündeln und bei den DGU-Daten Verhältnisse von ausschließlich Einzelröhren betrachtet werden.

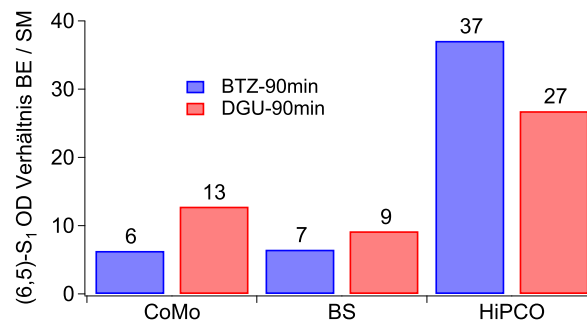


Abb. 4.21: Balkendiagramm der Konzentrationsverhältnisse beschallter und geschertener Proben am Maximum des (6,5)-S₁-Signals bei einer Messzeit von 90 min. Die BTZ-Messungen der drei Materialien sind in blau, die DGU-Messungen in rot dargestellt. Für die Auftragung der gezeigten Verhältnisse wurden die Daten aus den Abbildungen 4.16 b und 4.18 b verwendet.

Die CoMoCAT-Probe zeigt für das BTZ-Verhältnis eine sechsmal höhere und für das DGU-Verhältnis sogar eine 13 mal höhere Röhrenkonzentration für die beschallten Proben. Da-

durch lässt sich auch das Einzelröhrenverhältnis der BTZ-Proben abschätzen. Demnach muss in der beschallten BTZ-Probe der Anteil an Einzelröhren mehr als doppelt so hoch sein wie in der gescherten BTZ-Probe. Durch den höheren Einzelröhrenanteil werden bei der beschallten Probe durch eine DGU entsprechend weniger gebündelte Röhren abgetrennt, wodurch das Verhältnis in der DGU-Probe gegenüber der BTZ-Probe mehr als verdoppelt wird. Dies entspricht auch der Tendenz aus Abbildung 4.20 b, welche für die gescherte Probe eine wesentlich schlechtere Entbündelungseffizienz zeigt.

Auch die Beobachtung für die Black Sand-Probe, welche im Untergrund den geringsten Unterschied zwischen beschallten und gescherten Proben zeigt, kann durch die Verhältnisse aus Abbildung 4.21 bestätigt werden. Der Unterschied ist deutlich geringer als bei der CoMoCAT-Probe (siebenmal so hoch für das BTZ- und neunmal so hoch für das DGU-Verhältnis), was darauf hindeutet, dass die Entbündelung durch das Schermischen bei Black Sand tatsächlich fast ebenso gut funktioniert wie durch das Beschallen.

Das HiPCO-Material verhält sich im Vergleich zu den beiden anderen Materialien jedoch vollkommen anders. Wie schon diskutiert, ist die Dispergierungseffizienz durch das Schermischen sehr gering. Dies äußert sich in einer 37 mal höheren Konzentration bei der beschallten BTZ-Probe. Sehr überraschend ist, dass das DGU-Verhältnis nur noch eine 27 mal höhere Konzentration für die beschallte Probe zeigt. Das bedeutet also, dass in diesem Fall die gescherte Probe einen höheren Anteil an Einzelröhren enthalten müsste und dementsprechend durch eine DGU auch weniger gebündelte Röhren abgetrennt würden. Dies würde dann zu dem in Abbildung 4.21 gezeigten Ergebnis führen. Nach den Untersuchungen der Spektrenuntergründe müsste es aber auch hier genau anders herum sein. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die für diesen Vergleich nötige Genauigkeit beim DGU-Verhältnis nicht gegeben ist. Wie schon bei der Diskussion von Abbildung 4.8 b erwähnt, wurde die DGU-Auftrennung für das CoMoCAT-Material entwickelt und funktioniert weniger gut beim HiPCO-Material, was wiederum zu erheblichen Fehlern beim gezeigten DGU-Verhältnis führen könnte.

4.3.2.4 Photolumineszenz-Quantenausbeuten und Röhrenqualität

Wie im Grundlagenteil erläutert (siehe Kapitel 2.1.3.1), erlaubt ein Vergleich der relativen PL-Quantenausbeuten einen Qualitätsvergleich der Röhren in den jeweiligen Proben. Neben Röhrenlänge und Defektdichte als Qualitätsmerkmale spielt bei den BTZ-Messreihen auch der Grad der Entbündelung eine Rolle. Dieser wurde für die sechs Proben im letzten Unterkapitel schon in Abhängigkeit der Messzeit diskutiert, sodass diese Ergebnisse in die Analyse der Quantenausbeuten mit einbezogen werden können. Da für die Messung der Photolumineszenzdaten alle Proben auf eine OD zwischen 0.2 und 0.3 verdünnt wurden, könnte angenommen werden, dass die Dispergierungseffizienzen und -geschwindigkeiten für diese Daten keine Rolle spielen sollten. Die Analyse der Daten zeigt jedoch, dass die Dispergierungsgeschwindigkeit vor allem bei den beschallten Proben einen großen Einfluss auf die

Probenqualität und somit auch auf die PL-Quantenausbeute hat.

Abbildung 4.22 zeigt die ermittelten Daten für die PL-Quantenausbeuten. Es ist zu beachten, dass die sechs BTZ-Messreihen (a) und die sechs DGU-Messreihen (b) jeweils nur untereinander vergleichbar sind. Da keine Referenz mit bekannter Quantenausbeute gemessen wurde, können die Proben zudem nur relativ miteinander verglichen werden. Beide Datensätze wurden auf den jeweils höchsten Messwert innerhalb des Datensatzes normiert.

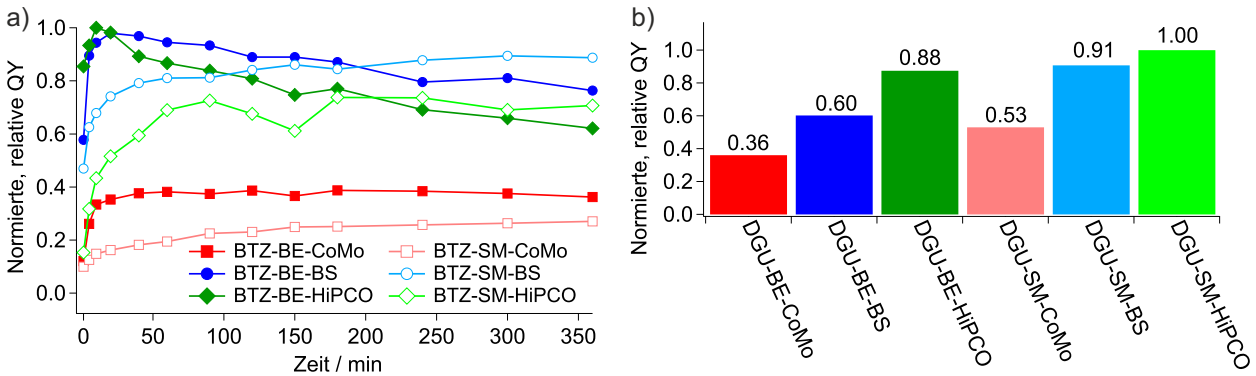


Abb. 4.22: a) Relative Quantenausbeuten der zeitabhängigen BTZ-Messreihen, normiert auf den OD-Wert des 10 min-Spektrums der beschallten HiPCO-Probe b) relative Quantenausbeuten der zeitunabhängigen DGU-Messreihen, normiert auf den OD-Wert der gescherten HiPCO-Probe.

Da die Ergebnisse der DGU-Einzelrohrmessungen ebenfalls zur Interpretation der BTZ-Daten beitragen, werden diese zuerst diskutiert. Sie zeigen für die gescherten Proben bei CoMoCAT und Black Sand jeweils eine um ca. 50 % höhere Quantenausbeute als die beschallten Proben. Beim HiPCO-Material ist der Unterschied allerdings geringer (ca. 14 %). Durch Schermischen dispergierte Proben haben also im Allgemeinen höhere Quantenausbeuten, was auf eine geringe Röhrenbeschädigung der Methode hinweist. Die Reihenfolge der drei Materialien ist für beide Dispergierungstechniken identisch: HiPCO > Black Sand > CoMoCAT. Beim HiPCO-Material sollte demnach auch die Röhrenqualität am besten sein (das heißt lange Röhren bzw. niedrige Defektdichte). Beim CoMoCAT-Material werden die bei weitem niedrigsten Quantenausbeuten beobachtet. Dies stimmt mit Studien von Gokus *et al.* zum Photolumineszenzabfall in HiPCO- und CoMoCAT-Filmen überein. Allerdings wird der Ursprung der höheren Defektdichte bei der Herstellung des CoMoCAT-Materials vermutet.^[144] Die vorliegenden Daten zeigen aber, dass die Defekte zumindest teilweise von der Aufreinigung stammen, da Black Sand bei allen Proben deutlich höhere PL-Quantenausbeuten als CoMoCAT aufweist. Neben einer schlechteren Entbündelungseffizienz führt die Aufreinigung von Black Sand also auch zu einer wesentlich schlechteren Röhrenqualität. Black Sand zeigt im Vergleich zu CoMoCAT für beide Techniken um ca. 70 % höhere Quantenausbeuten. Ohne Beschädigungen der Röhren durch Ultraschall oder Aufreinigen ist die Quantenausbeute sogar um 250 % höher (vergl. DGU-SM-BS / DGU-BE-CoMo).

Bei den DGU-Daten zeigen die beschallten HiPCO- und Black Sand-Proben bereits nach 10 bzw. 20 min die jeweils höchsten Quantenausbeuten. Dies bestätigt die sehr guten Entbündelungseffizienzen der beiden Proben, welche schon nach kurzer Beschallungszeit einen entsprechend hohen Anteil an Einzelröhren aufweisen. Danach fällt die Quantenausbeute bei beiden Messreihen mit der Zeit wieder stark ab, was die Überlegungen des letzten Unterkapitels zu bestätigen scheint. Die gute Entbündelung könnte also ebenfalls zu einer effizienteren Röhrenkürzung durch den Ultraschall führen. Es kann zudem ein stärkerer Abfall der HiPCO-Kurve zwischen 40 und 180 min beobachtet werden. Dies kann mit den Unterschieden in den Dispergierungsgeschwindigkeiten erklärt werden (siehe Abb. 4.19 a). Da bei der HiPCO-Probe schon nach 10 bis 20 min nur noch wenig neue, unbeschädigte Nanoröhren mit entsprechend hoher Quantenausbeute dispergiert werden, sinkt die Gesamtprobenqualität sehr schnell stark ab. Im Gegensatz dazu zeigt die Black Sand-Probe, bei der in den ersten drei Stunden noch entsprechend mehr neue Nanoröhren dispergiert werden, in dieser Zeit auch einen geringeren Abfall der Quantenausbeute. Die Gesamtprobenqualität bleibt also höher, da mehr unbeschädigtes Material hinzukommt. Zwischen 3 und 6 h verlaufen die Messkurven beider Graphen dann nahezu parallel (vergl. Abb. 4.19 a und Abb 4.22 a).

Die Messkurve der beschallten CoMoCAT-Probe zeigt im Vergleich zu den beiden eben diskutierten Kurven einen deutlich langsameren Anstieg der Quantenausbeute. Der Maximalwert wird nach ca. 40 min erreicht. Dies bestätigt die langsamere Entbündelungsgeschwindigkeit des Materials. Auch das Verhältnis der Quantenausbeute zur beschallten Black Sand-Probe ist viel größer ($DGU-BE-BS / DGU-BE-CoMo = 1.7$; $BTZ-BE-BS / BTZ-BE-CoMo = 2.6$ bei 40 min Beschallungszeit). Dies deutet auf einen höheren Grad der Bündelung in der CoMoCAT-Probe hin. Nach Erreichen des Maximalwertes bleibt die Quantenausbeute im Gegensatz zu Black Sand nahezu unverändert und fällt erst in den letzten Stunden leicht ab. Bei erneuter Betrachtung der Dispergierungsgeschwindigkeiten kann festgestellt werden, dass bei der CoMoCAT-Probe auch sehr lange neues, unbeschädigtes Röhrenmaterial dispergiert wird. Auch hier wird also dadurch neben der Beschädigung der Röhren die Gesamtprobenqualität wieder verbessert. Dass die Quantenausbeute jedoch weniger stark absinkt als bei Black Sand könnte die Überlegungen des letzten Unterkapitels bestätigen. Durch den geringeren Einzelröhrenanteil könnte möglicherweise auch die Röhrenkürzung durch den Ultraschall weniger effizient sein. Wird nach über 4 h Beschallung weniger neues Material dispergiert, sinkt auch hier langsam die Quantenausbeute. Es ist allerdings auch zu beachten, dass die Quantenausbeute durch den weiter fortschreitenden Entbündelungsprozess gleichzeitig auch wieder ansteigt. Dadurch besteht ebenfalls die Möglichkeit, dass sie ausschließlich durch diesen Prozess langsamer absinkt und die verbleibenden Bündel in der Probe genauso effektiv wie einzelne Röhren gekürzt werden. Eine eindeutige Aussage ist also mit den vorliegenden Daten nicht möglich.

Bei den gescherten Proben bestätigen sich die langsamen Entbündelungsgeschwindigkeiten bei allen drei Materialien. Black Sand zeigt die höchste Entbündelungseffizienz und hat dadurch auch eine höhere Quantenausbeute als die HiPCO-Probe, obwohl die Einzelrohrquantenausbeute bei Black Sand leicht niedriger liegt. Die CoMoCAT-Probe zeigt die bei weitem niedrigste Quantenausbeute, da sie sowohl die niedrigste Entbündelungseffizienz als auch die niedrigste Einzelrohrquantenausbeute aufweist. Der Anstieg der Quantenausbeuten erfolgt bei allen drei Materialien über die gesamte Messzeit von 6 h, wobei bei Black Sand und HiPCO ab einer Zeit von über 3 h die Quantenausbeute höher liegt als bei der entsprechenden beschallten Probe. Dies deutet erneut auf eine sehr geringe Beschädigung durch das Schermischen hin. Zudem zeigt der Anstieg, dass das Schermischen mit größter Wahrscheinlichkeit auch über einen viel längeren Zeitraum als 6 h ohne Beschädigung der Röhren betrieben werden kann, was für eine hohe Röhrenkonzentration und einen hohen Grad der Entbündelung auch notwendig ist.

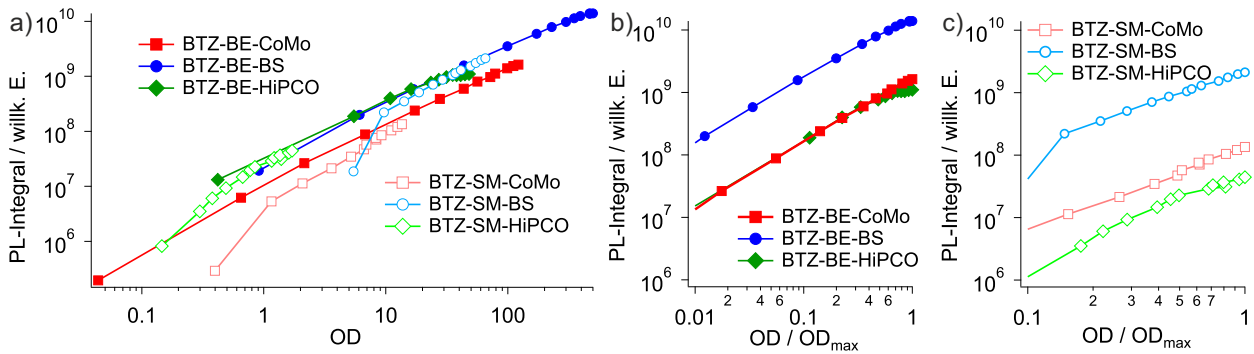


Abb. 4.23: Überblick über die BTZ-Messreihen durch die doppellogarithmische Auftragung der PL-Intensität gegen a) die optische Dichte, b) die normierte optische Dichte der beschallten Proben und c) die normierte optische Dichte der gescherten Proben. Für die Normierung wurde die OD jeder Messreihe durch den jeweiligen Maximalwert dividiert.

Einen Überblick über die Unterschiede der sechs BTZ-Messreihen kann durch die doppellogarithmische Auftragung der PL-Intensität gegen die Werte der optischen Dichte aus Abbildung 4.19 a (siehe Abb. 4.23 a) erhalten werden. Je höher das PL-Signal bei einer bestimmten OD ist, desto besser ist das Material entbündelt bzw. desto besser ist die Probenqualität. Gleichzeitig gibt die Abbildung auch einen Überblick über den Konzentrationsbereich der verschiedenen Proben. Dass HiPCO und Black Sand eine ähnliche Probenqualität haben ist daran zu erkennen, dass die vier Messkurven auf einer Geraden liegen und dass das CoMoCAT-Material mit der schlechteren Probenqualität deutlich darunter liegt. Zudem ist zu erkennen, dass die gescherten Proben entsprechend der langsameren Entbündelungsgeschwindigkeit länger brauchen, bis das PL-Signal auf das Niveau der beschallten Proben ansteigt. Werden die Spektren auf ihre jeweilige maximale OD normiert (OD/OD_{\max}) und

die Endbereiche der Messreihen aufgetragen, ist bei den beschallten Proben (vor allem bei HiPCO, siehe Abb. 4.23 b) eine Verringerung der Messkurvensteigung, das heißt eine Verringerung der Probenqualität in den letzten Stunden der Dispergierung erkennbar, während die PL bei den gescherten Proben (siehe Abb. 4.23 c) in diesem Bereich noch viel gleichmäßiger mit Erhöhung der Röhrenkonzentration weiter ansteigt.

4.3.2.5 Vergleich der Röhrenbeschädigungen

Die aus den BTZ- und DGU-Messungen erhaltenen Daten deuten auf eine sehr geringe Röhrenbeschädigung durch das Schermischen im Vergleich zum Beschallen hin. Um dies zu bestätigen, wurden die in Kapitel 4.3.1.5 beschriebenen Vergleichsmessungen an Einzelröhren und kleinen Bündeln durchgeführt. Abbildung 4.24 zeigt die Ergebnisse für die Breite der (6,5)-S₁-Signale bei den Einzelrohrmessungen. Die dazugehörigen Zahlenwerte sowie alle weiteren Fitergebnisse für Signalbreite und Position der (6,5)-S₁-Signalmaxima sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

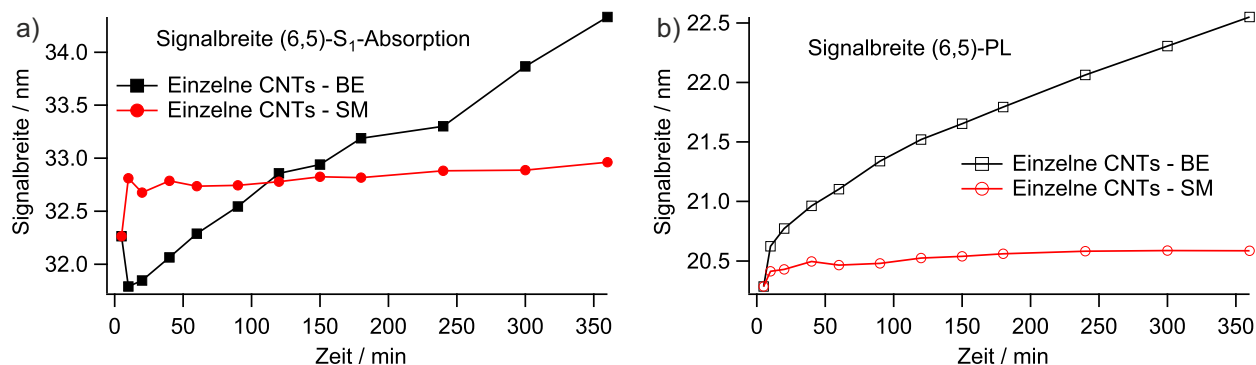


Abb. 4.24: Zeitlicher Verlauf der (6,5)-S₁-Signalbreiten von a) Absorptions- und b) PL-Spektren beschallter und geschertter Einzelrohrproben.

Die in der Abbildung dargestellten Einzelrohrdaten zeigen eine Signalverbreiterung der beschallten Probe sowohl für die Absorptions- (ca. 2,5 nm; Fit 1) als auch für die PL-Spektren (ca. 2,0 nm; Fit 2). Die sprunghafte Änderung zwischen den Daten der Ausgangssuspension (5 min) und dem 10 min-Spektrum wurde hierbei nicht berücksichtigt. Durch die während der Probenpräparation durchgeführte Dialyse und Probenverdünnung könnte es sich um eine leichte Flokkulation der Röhren handeln (vergl. sekundäres Minimum aus Abb. 2.18), welche durch die Beschallung schnell rückgängig gemacht wird. Unklar ist dann allerdings, warum das Schermischen genau den gegenteiligen Effekt (Fit 3) zeigt. Die Entbündelung ist zwar weniger effektiv, eine Flokkulation sollte aber trotzdem nicht weiter verstärkt werden. Außer dem sprunghaften Anstieg zu Beginn sind die Daten für das Schermischen (Fit 3 und 4) nahezu konstant. Ähnliches gilt für die Position des Signalmaximums. Dieses ist beim Schermischen wiederum nahezu konstant (Fit 11 und 12) und zeigt beim Beschallen für Absorptions- (ca. 1,2 nm; Fit 9) und PL-Daten (ca. 1,0 nm; Fit 10) eine leichte Rotverschiebung.

Wie schon in Kapitel 4.2.2 diskutiert, entstehen durch den Ultraschall Defekte, Fehlstellen und Knicke an den Nanoröhren, was sich durch die Verbreiterung und Rotverschiebung der Spektren zeigt. Die konstanten Daten beim Schermischen zeigen, dass die Röhrenqualität auch über einen längeren Zeitraum nicht beeinträchtigt wird. Dies soll in diesem Unterkapitel auch noch durch die Quantenausbeuten der Messreihen bestätigt werden.

Zeit / min	5	10	20	40	60	90	120	150	180	240	300	360
1:Br-Ein-BE-Ab	32.26	31.79	31.84	32.06	32.29	32.54	32.86	32.94	33.19	33.30	33.87	34.33
2:Br-Ein-BE-PL	20.29	20.62	20.77	20.96	21.10	21.34	21.52	21.65	21.79	22.06	22.31	22.55
3:Br-Ein-SM-Ab	32.26	32.81	32.68	32.79	32.74	32.74	32.78	32.83	32.82	32.88	32.89	32.96
4:Br-Ein-SM-PL	20.29	20.41	20.43	20.49	20.46	20.48	20.52	20.54	20.56	20.58	20.59	20.59
5:Br-Bün-BE-Ab	112.91	85.22	55.52	46.27	43.14	41.96	40.94	40.39	40.06	39.21	39.39	40.13
6:Br-Bün-BE-PL	23.51	20.98	20.63	20.75	20.83	20.98	21.12	21.26	21.38	21.59	21.81	22.01
7:Br-Bün-SM-Ab	112.91	115.11	113.34	115.12	115.43	115.22	115.51	115.16	114.19	115.09	114.61	113.98
8:Br-Bün-SM-PL	23.51	23.81	23.79	23.66	23.82	23.79	23.79	23.78	23.75	23.69	23.68	23.59
9:Pos-Ein-BE-Ab	981.43	981.72	981.78	981.91	982.04	982.23	982.30	982.41	982.51	982.65	982.74	982.88
10:Pos-Ein-BE-PL	983.44	984.13	984.27	984.39	984.47	984.58	984.66	984.74	984.81	984.91	985.01	985.09
11:Pos-Ein-SM-Ab	981.43	981.53	981.52	981.48	981.52	981.51	981.53	981.50	981.49	981.49	981.53	981.53
12:Pos-Ein-SM-PL	983.44	983.52	983.55	983.60	983.62	983.64	983.67	983.69	983.70	983.73	983.75	983.75
13:Pos-Bün-BE-Ab	999.72	986.67	984.31	983.58	983.07	983.20	983.01	982.97	983.00	983.01	983.03	983.19
14:Pos-Bün-BE-PL	984.43	984.06	984.11	984.24	984.30	984.39	984.47	984.53	984.59	984.70	984.80	984.88
15:Pos-Bün-SM-Ab	999.72	998.53	998.88	998.52	997.99	997.83	998.05	997.71	997.89	997.86	997.59	998.01
16:Pos-Bün-SM-PL	984.43	984.53	984.48	984.53	984.55	984.57	984.58	984.57	984.56	984.56	984.55	984.54

Tabelle 4.2: Fitdaten für Breite (Br) und Position (Pos) des (6,5)-S₁-Signals (beides angegeben in nm) vom Vergleich der Röhrenbeschädigungen. Zudem wird zwischen Einzelrohrproben (Ein) und Bündelproben (Bün), beschallten (BE) und geschernten Proben (SM) und Absorptions- (Ab) und PL-Spektren unterschieden. Die Fitdaten sind für eine eindeutige Zuordnung nummeriert und im Text mit der entsprechenden Zahl gekennzeichnet.

In der Literatur werden für die beobachteten Änderungen der optischen Eigenschaften durch Röhrenverkürzungen oder andere Röhrenbeschädigungen verschiedene Ursachen diskutiert. Sun *et al.* erklären die von ihnen gezeigten, längenabhängigen Änderungen der Signalpositionen in Absorptionsspektren bei sehr kurzen Röhren durch die Längenabhängigkeit von Quanteneinschränkungen. Allerdings handelt es sich um eine Blauverschiebung, welche erst bei Röhrenlängen unterhalb von 20 nm signifikant zu sehen ist.^[145] Da in den gezeigten Messdaten eine Rotverschiebung vorliegt, kann der von Sun *et al.* beschriebene Effekt nicht dafür verantwortlich sein. Trotzdem ist eine Überlagerung mit anderen Effekten denkbar, sodass eine Rotverschiebung geringer und das Signal zusätzlich verbreitert würde.

Ein anderer durch Röhrenverkürzung hervorgerufener Effekt ist eine von Wenseleers *et al.* beschriebene Rotverschiebung und Signalverbreiterung durch Wasser in den Röhren.^[146,147] Dabei führt jeder Defekt, der groß genug ist, um das Eindringen von Wasser ins Röhreninnere zu ermöglichen, dazu, dass die Röhre vollständig mit Wasser gefüllt wird. Folglich wären auch alle von einer Kürzung betroffenen Röhren mit Wasser gefüllt. Außerdem werden auch Eigenschaftsunterschiede wie verbesserte thermische Leitfähigkeit, höhere Quantenausbeuten sowie schmalere elektronische Übergänge und Schwingungsübergänge von nicht gefüllten

Röhren diskutiert. Letztere führen beispielsweise in Raman-Spektren zu einer wesentlich besseren Auflösung.^[147]

Die von Wenseleers *et al.* beschriebenen Effekte passen wesentlich besser zu den gemessenen Daten. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass mit zunehmender Beschädigung und Kürzung der Röhren durch den Ultraschall immer mehr Röhren mit Wasser gefüllt sind. Da das Eindringen von Wasser laut Wenseleers *et al.* auch bei sehr kleinen Durchmessern (bis zur (5,3)-Röhre; $d = 0.548$ nm) möglich ist, wäre dies auch bei den hier beschallten (6,5)-Röhren der Fall.^[147,148] Für das Schermischen würde das bedeuten, dass die Röhren dieser Proben durch die viel geringere Beschädigung auch zu einem viel geringeren Anteil mit Wasser gefüllt wären, was sich wiederum auf die Eigenschaften der Proben auswirken würde. Falls dies zutrifft, könnten durch das Schermischen also CNT-Proben mit veränderten Eigenschaften im Vergleich zu beschallten Proben hergestellt werden. Um das zu bestätigen sind allerdings noch weitere Experimente notwendig. Zudem berichten Wenseleers *et al.*, dass Nanoröhren auch durch sehr langes, langsames Rühren zu einem großen Anteil geöffnet werden können, was den Messungen dieser Arbeit widerspricht. Für das Experiment wurde allerdings kein CoMoCAT-Material, sondern mit dem Lichtbogen-Verfahren hergestellte Röhren verwendet. Wie gut Nanoröhren durch Rühren geöffnet werden können, könnte also auch von dem verwendeten Rohmaterial bzw. Herstellungsverfahren abhängen.

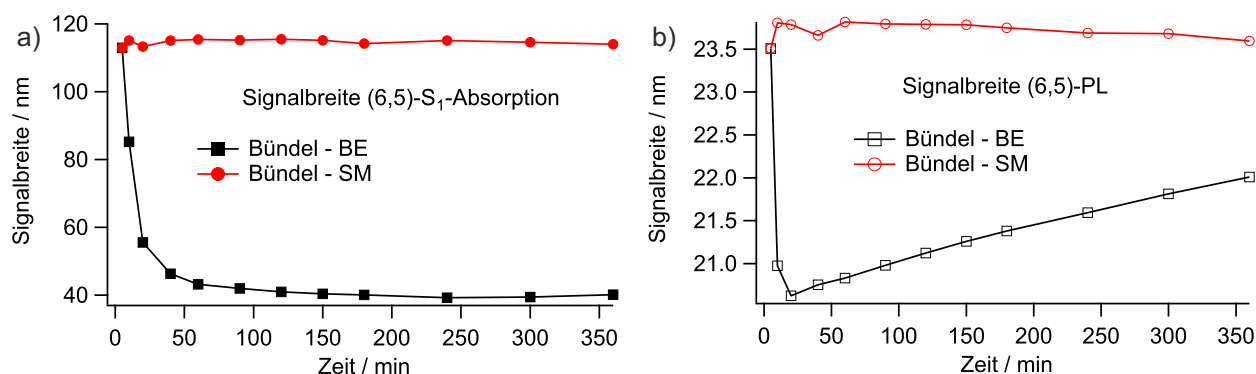


Abb. 4.25: Zeitlicher Verlauf der (6,5)-S₁-Signalbreiten von a) Absorptions- und b) PL-Spektren beschallter und gescherter Bündelproben.

Die Fitergebnisse der Bündelproben zeigen für die Absorptionsspektren der beschallten Probe sehr schnell eine starke Verringerung der (6,5)-S₁-Signalbreite (siehe Abb. 4.25 a) sowie eine starke Blauverschiebung (Fit 5 und 13). Die meisten Röhren werden also zu Beginn der Beschallung sehr schnell entbündelt. Dass die Entbündelung noch nicht ganz vollständig ist, ist daran zu erkennen, dass sich sowohl die Verringerung der Signalbreite als auch die Blauverschiebung bis zu einer Beschallungszeit von ca. 4 h in immer kleiner werdenden Abständen fortsetzt. Erst zwischen 4 und 6 h steigen die Werte wieder leicht an, was dann den Beobachtungen der Einzelrohrmessungen entspricht. Bei einem Großteil der Beschallungszeit liegt

also, ähnlich wie bei den BTZ-Messungen, eine Überlagerung von Entbündelung und Kürzung der Röhren vor. Die entsprechenden PL-Daten (Fit 6 und 14; siehe auch Abb. 4.25 b) zeigen im Gegensatz zu den Absorptionsdaten nur in den ersten Minuten der Beschallung eine Verringerung der Signalbreite und eine Blauverschiebung. Danach ist der Verlauf der Daten denen der Einzelrohrmessung sehr ähnlich (sowohl Signalposition als auch -breite). Dies bestätigt, dass ein Großteil der Röhren schnell entbündelt wird. Da Einzelröhren eine deutlich höhere Photolumineszenz als Bündel zeigen, werden auch die PL-Spektren von den Signalen der schnell in der Probe vorhandenen Einzelröhren dominiert. Verbreiterung (ca. 1.4 nm; Fit 6) und Rotverschiebung (ca. 0.8 nm; Fit 14) zeigen, dass noch während des fortlaufenden Entbündelungsprozesses die schon entbündelten Röhren beschädigt und mit Wasser gefüllt werden.

Die Daten der gescherten Bündelprobe (Fit 7, 8, 15 und 16) zeigen alle in 6 h nahezu keine Veränderungen, was auf die schon bei den BTZ-Messungen beobachtete schlechte Entbündelungseffizienz des Schermischens beim CoMoCAT-Material zurückzuführen ist. Erschwerend kommt noch hinzu, dass die Bündelgröße und damit auch die Oberfläche der Partikel wahrscheinlich relativ klein ist. Dementsprechend niedrig sind auch die erzeugten Scherkräfte (vergl. Gl. 3.1), welche nicht mehr stark genug sind, um die Röhren weiter zu entbündeln. Nur die Fitdaten der Absorption (Fit 7 und 15) zeigen Schwankungen von 1-2 nm, was vermutlich daran liegt, dass das Fitten bei den sehr breiten Bündelsignalen wesentlich ungenauer ist als bei den schmalern Einzelrohrsignalen.

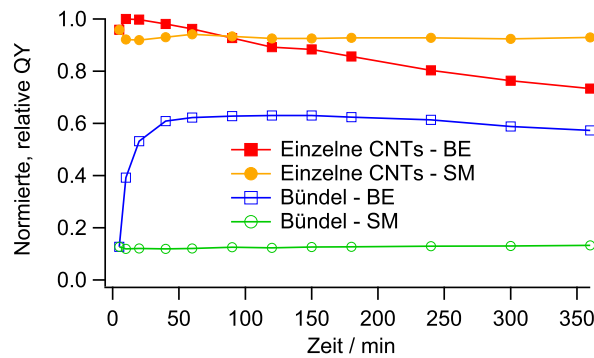


Abb. 4.26: Zeitabhängige, relative Quantenausbeuten der vier Messreihen zur Röhrenbeschädigung. Die Daten wurden auf den höchsten Messwert aus allen vier Messreihen normiert.

Die aus den Absorptions- und PL-Daten berechneten, relativen PL-Quantenausbeuten sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Im Gegensatz zu den BTZ- und DGU-Messungen wurde für die Berechnung allerdings nicht die Höhe des (6,5)-S₁-Signals, sondern die entsprechende Fläche verwendet. Dies ist notwendig, da sich die Form des Signals bei den Bündelproben zu Beginn stark verändert.

Die Quantenausbeuten der Einzelrohrprobe zeigen ebenfalls die in der Signalbreite der Ab-

sorption beobachteten Sprünge von der Ausgangssuspension zum ersten Messpunkt, wobei in diesem Fall die Messwerte beim Schermischen nach dem Abfallen in der ersten Stunden wieder auf das ursprüngliche Niveau ansteigen und danach konstant bleiben. Dies könnte wiederum auf die zuvor schon diskutierte Flokkulation hindeuten, welche durch das Schermischen jedoch nicht vollständig rückgängig gemacht werden kann. Ansonsten wird die gleichbleibende Röhrenqualität über einen längeren Zeitraum bestätigt.

Bei der beschallten Probe sinkt die Quantenausbeute im Verlauf von 6 h kontinuierlich auf 73 % des Maximalwertes bei 10 min ab. Dies liegt zwischen dem Wert der beschallten HiPCO-Probe (62 %) und der beschallten Black Sand-Probe (78 %) der zeitabhängigen BTZ-Messungen (vergl. Abb. 4.22 a). Wird bei Black Sand berücksichtigt, dass vor allem in den ersten Stunden viel neues, unbeschädigtes Material dispergiert wird, welches die Quantenausbeute wieder erhöht, sollte die Beschädigung für Black Sand und CoMoCAT in einem ähnlichen Bereich liegen. Das HiPCO-Material scheint im Vergleich dazu wesentlich stärker durch den Ultraschall beeinflusst zu werden.

Neben den schon erläuterten Ursachen wie Röhrenkürzung und Defekten könnte die beobachtete Verringerung der Quantenausbeute teilweise auch durch eine geringere Quantenausbeute von mit Wasser gefüllten Röhren verursacht werden. Zudem können beispielsweise auch Geräteparameter oder, wie oben gezeigt, Materialeigenschaften Einfluss auf die Probenbeschädigung haben. Neben der hier aufgetragenen Beschallungsdauer spielt, wie oben diskutiert, auch die Beschallungsleistung eine Rolle. Materialeigenschaften wie durchschnittliche Röhrenlänge und Defektdichte in einer Probe zu Beginn der Beschallung, die Durchmesser- und Verteilung der Probe oder die bei dieser Messung vorhandenen, streuenden Titanpartikel sind weitere Beispiele.

Die Bündelprobe zeigt den schon durch die Auswertung der anderen Daten erwarteten, schnellen Anstieg der Quantenausbeute. Nach etwas über 60 min wird ein Maximalwert erreicht, welcher für mehrere Stunden nahezu konstant bleibt. Erst in den letzten Stunden sinkt die Quantenausbeute langsam ab. Dies stimmt ebenfalls mit den Daten aus Signalfrequenz und Signalmaximum überein. Zudem bestätigen die Daten die Beobachtungen der beschallten CoMoCAT-Probe aus den BTZ-Messungen. Die Quantenausbeute von teilweise noch gebündelt vorliegenden Röhren sinkt wesentlich langsamer als bei vollständig entbündelten Röhren. Bei der gescherten Probe bleibt sie hingegen über 6 h konstant, was erneut zeigt, dass die Röhren von CoMoCAT-Proben schlecht entbündelt werden. Völlig unklar bleibt allerdings, warum in den Absorptionsspektren der starke Anstieg des Untergrunds mit zunehmender Scherzeit beobachtet wird (vergl. Abb. 4.12 b), da auch Maximum und Breite des (6,5)-S₁-Signals konstant bleiben.

4.4 Verbesserung der Schermischer-Dispergierungseffizienz

Da das Schermischen eine erheblich niedrigere Dispergierungseffizienz im Gegensatz zum Beschallen aufweist, sollen in diesem Unterkapitel einige Parameter des Schermischens auf ihren Effizienzeinfluss untersucht werden. Dies sind in erster Linie die Einflüsse der Viskosität des verwendeten Mediums und der durch den Schervorgang in der Suspension vorhandenen Lufteinschlüsse. Letztere wiederum werden durch Parameter wie das Volumen der jeweiligen Probe oder der Drehgeschwindigkeit des Rotors beeinflusst. Eine hier nicht untersuchte Möglichkeit der Effizienzerhöhung ist die Verwendung eines anderen Stators. Je mehr Löcher mit möglichst kleinem Durchmesser dieser enthält, desto größer sollte auch die Scherwirkung und damit die Dispergierungseffizienz sein.^[115] Interessant wäre in diesem Zusammenhang deshalb beispielsweise ein Effizienzvergleich mehrerer verschiedener Lochgrößen oder auch Lochformen.

4.4.1 Einfluss der Viskosität des Mediums

Wie in Kapitel 3.4.1.2 des Methodenteils diskutiert, werden die durch das Schermischen erzeugten Scherkräfte mit Erhöhung der Viskosität des Mediums größer (vergl. Gl. 3.2), was zu einer höheren Dispergierungseffizienz führen sollte. Das gilt allerdings nur, wenn auch die Fließgeschwindigkeit des Mediums konstant bleibt. Diese wird durch die Zirkulationsgeschwindigkeit des Schermischers vorgegeben und sollte dementsprechend bei gleichbleibender Drehgeschwindigkeit des Rotors auch konstant gehalten werden können. Allerdings sorgt eine hohe Viskosität dafür, dass die Probenlösung nicht mehr komplett umgewälzt werden kann. Die vom Gerät vorgegebene Durchmischung wird dann also durch die größer werdende innere Reibung verringert, welche den Saug- und Zentrifugalkräften der Rotor-Stator-Kombination entgegenwirkt. Für die durch den Schermischer erzeugten Scherkräfte und damit auch für die Dispergierungseffizienz würde dies bedeuten, dass beide mit Erhöhung der Viskosität ansteigen, an einem bestimmten Punkt ein Maximum durchlaufen und danach wieder abnehmen.

Um die Viskositätsabhängigkeit der Nanorohrdispergierung zu untersuchen, wurden zwei Viskositätsmessreihen (eine mit dem Schermischer und zum Vergleich eine mit Ultraschall) mit verschiedenen Iodixanolkonzentrationen durchgeführt. Dieses ist für eine solche Untersuchung gut geeignet, da eine Erhöhung des Iodixanolanteils zur Viskositätserhöhung führt und das Iodixanol ohnehin für den Dichtegradienten zur Chiralitätsauftrennung verwendet wird. Für die Messreihen wurden zweimal acht Proben mit einem Optiprepanteil von 0-100 % (0-60 % (*w/V*) Iodixanol) hergestellt (1 m%ige, wässrige DOC-Lösung; Rohmaterialkonzentration: CoMoCAT ca. 0.5 mg/mL, die durch das Einwiegen verursachten Konzentrationsschwankungen wurden bei der Auswertung mit einbezogen; Probenvolumen: je 6 mL; je eine Messreihe für Beschallen und Schermischen). Die Beschallungs- bzw. Scherzeit betrug bei allen Messungen jeweils 90 min. Anschließend wurde, wie bei den BTZ-Messreihen,

eine Tischzentrifugation durchgeführt (1 h, 14000 rpm), die einzelnen Proben entsprechend verdünnt und Absorptionsspektren aufgenommen.

Abbildung 4.27 a) zeigt die Ergebnisse der beiden Messreihen. Die einzelnen Punkte der Kurven geben die optischen Dichten der (6,5)-S₁-Maxima an. Beim Schermischen kann von 0-45 % (w/V) Iodixanol (Anstieg der Viskosität von 1.0 auf 5.4 mPas) ein OD-Anstieg von 1.1 auf 6.1 beobachtet werden. Erst bei reinem Optiprep sinkt der Wert wieder auf eine OD von 4.5 ab. Wird die Viskosität von Optiprep in Abhängigkeit von der Iodixanolkonzentration betrachtet (siehe Abb. 4.27 b) fällt auf, dass ein recht langsamer Anstieg der Viskosität im Bereich niedriger Iodixanolkonzentrationen schon zu einer deutlichen Erhöhung der Röhrenkonzentration führt (ca. vierfache Röhrenkonzentration bei Verdopplung der Viskosität von 0-23 % (w/V) Iodixanol). Im mittleren Konzentrationsbereich führt ein deutlich steilerer Anstieg der Viskosität nur noch zu einer relativ geringen Erhöhung der Röhrenkonzentration, während sie im Bereich des größten Viskositätsanstieges sogar wieder abfällt. Diese Beobachtungen unterstützen die Theorie, dass die Durchmischung bei hohen Iodixanolkonzentrationen schon abnimmt und dadurch auch die Effizienz insgesamt geringer wird. Dem widersprechen Aussagen aus der Literatur, dass mit hochviskosen Polymerschmelzen das Schermischen mit Viskositäten von bis zu 10 Pas durchgeführt werden kann.^[10] Da Optiprep mit 60 % (w/V) Iodixanol nur eine Viskosität von ca. 16 mPas hat, ist eine schlechter werdende Durchmischung eher unwahrscheinlich. Eine andere Möglichkeit könnte eine niedrigere Löslichkeit der Nanoröhren bei hohen Iodixanolkonzentrationen sein.

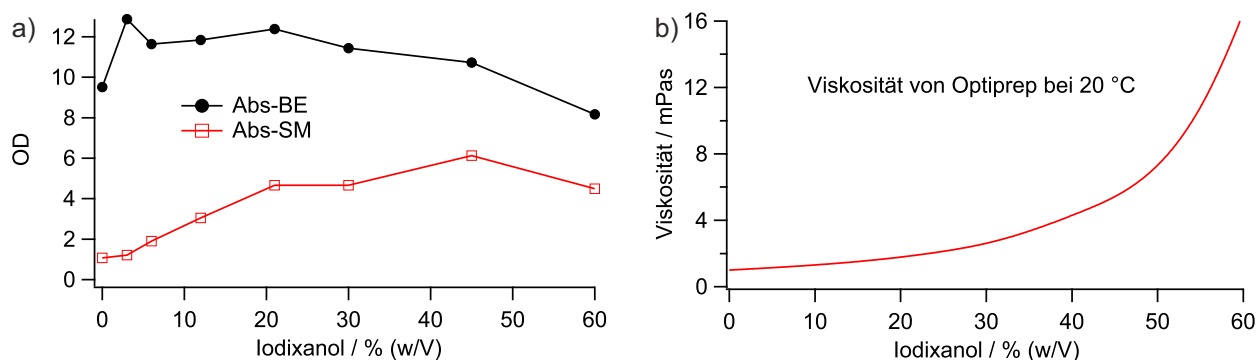


Abb. 4.27: a) Vergleich der viskositätsabhängigen Dispergierungseffizienzen bei Beschallen und Schermischen durch Auftragung der (6,5)-S₁-Maxima; b) Viskosität von Optiprep in Abhängigkeit von der Iodixanolkonzentration.^[149] Die dargestellte Kurve wurde durch Interpolation der aus der Literatur entnommenen Viskositätsdaten (bei 20 °C) erhalten.

Bei Betrachtung der Daten der beschallten Viskositätsmessreihe fällt eine Verringerung der Röhrenkonzentrationen auf, sobald die Iodixanolkonzentration 20 % (w/V) übersteigt. Hier zeigt sich der in Kapitel 4.2.1 diskutierte Effekt. Bei Erhöhung der Viskosität sinkt die Anzahl der gebildeten Kavitationen, was die Effizienz des Prozesses verringert. Zum anderen könnte erneut eine niedrigere Löslichkeit der Nanoröhren zur beobachteten Effizienzverringern

beitragen. Wie groß der Einfluss beider Effekte bei der Effizienzverringerung jeweils ist, kann mit den vorliegenden Daten allerdings nicht festgestellt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Effizienzunterschied des Schermischens im Vergleich zum Beschallen durch die Erhöhung der Viskosität deutlich reduziert werden kann. Während der Konzentrationsunterschied bei reinem Wasser teilweise noch mehr als eine Größenordnung beträgt, ist die OD beschallter Proben zwischen 30 und 40 % (w/V) Iodixanol nur noch etwa doppelt so hoch. Wird für die Dispergierung mit dem Schermischer eine Lösung mit 30 % (w/V) Iodixanol verwendet, muss die Probe zudem für das Einschichten in den Dichtegradient nicht mehr verdünnt werden (vergl. Abb. 3.3), was zu einer weiteren Erhöhung der Gesamtröhrenkonzentration chiralitätsaufgetrennter Proben führt. Ob dadurch gleichzeitig auch die Entbündelungseffizienz verbessert wird, kann mit diesen Daten allerdings nicht beurteilt werden.

4.4.2 Einfluss von Lufteinschlüssen

Die Betrachtung des Modells aus ruhender und bewegter Platte zur Herleitung des Begriffes der Viskosität aus Kapitel 3.4.1.2 macht auch deutlich, dass die Scherwirkung des Schermischens durch Lufteinschlüsse verringert wird. Befindet sich neben dem Medium auch Luft zwischen den beiden Platten, wird die innere Reibung der Flüssigkeit verringert, wodurch auch die Scherkraft abnimmt.

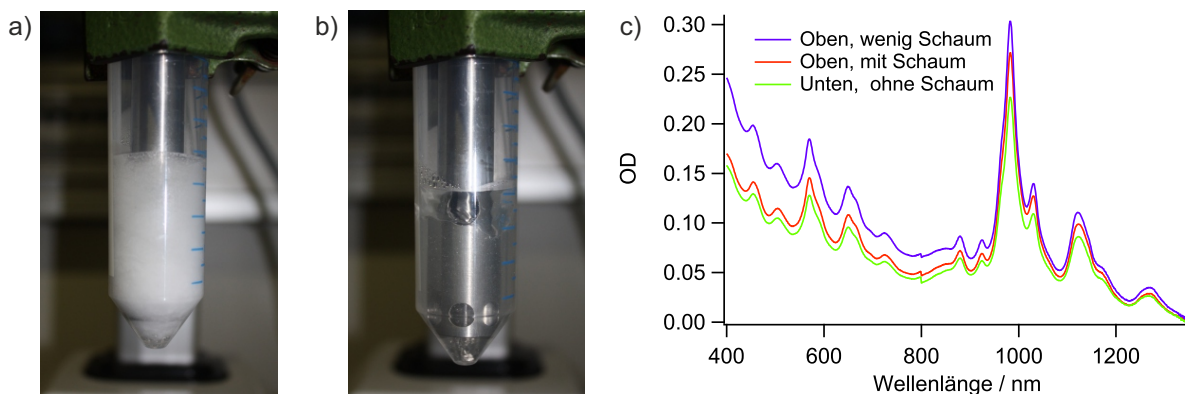


Abb. 4.28: Einfluss von Lufteinschlüssen beim Schermischen; Tensidprobe a) mit Schaum und b) ohne Schaum bei einer Drehgeschwindigkeit von 10000 rpm; c) Vergleich der Dispergierungseffizienz abhängig von Schaum und Durchmischung der Suspension.

Abbildung 4.28 zeigt den Vergleich einer gescherten Tensidprobe (1 m% DOC; Drehgeschwindigkeit 10000 rpm; Probenvolumen 13 mL) mit Schaum (a) und ohne Schaum (b). Die Volumenzunahme durch die Lufteinschlüsse ist bei der linken Probe deutlich zu erkennen und liegt bei etwa 20 %. Den Schermischer ohne Lufteinschlüsse mit dieser Geschwindigkeit zu betreiben, ist jedoch nicht einfach. Während des gesamten Schervorganges müssen sowohl

die oberen als auch die unteren Löcher des Stators entweder vollständig oder höchstens teilweise mit Lösung bedeckt bleiben. Wird ein vollständig bedecktes Loch durch Bewegungen der Flüssigkeitsoberfläche freigelegt oder umgekehrt, gelangt Luft in die Lösung. Dies kann bei dem gegebenen Versuchsaufbau mit einem Probenvolumen zwischen 10-14 mL (optimal 13-14 mL) am besten verhindert werden. Zudem muss sich die Oberfläche der Lösung bei Erhöhung der Geschwindigkeit möglichst gleichmäßig bewegen, um Verwirbelungen zu vermeiden.

Um den Einfluss der gezeigten Lufteinschlüsse auf die Dispergierungseffizienz von CNTs zu untersuchen, wurde eine Vergleichsmessung mit und ohne Schaum durchgeführt. Eine dritte Probe zeigt den Einfluss des in Kapitel 3.4.1.2 beschriebenen Mischzykluses. Indem der Stator ganz auf den Boden des Falcon-Zentrifugenröhrchens aufgesetzt wurde, war keine vollständige Durchmischung mehr möglich, wodurch die Probe auch vollkommen schaumfrei blieb (1 m%ige, wässrige DOC-Lösung; Rohmaterialkonzentration: Black Sand 1.04 mg/mL; Probenvolumen je 14 mL). Die Scherzeit betrug bei den drei Messungen jeweils 40 min. Anschließend wurde eine Tischzentrifugation durchgeführt (1 h, 14000 rpm) und Absorptionsspektren aufgenommen.

Abbildung 4.28 c) zeigt das Ergebnis der drei Messungen. Die Dispergierungseffizienz (gemessen am Maximum des (6,5)-S₁-Signals) ist bei der Probe mit nur wenig Schaum (blaues Spektrum) gegenüber der Probe mit viel Schaum (rotes Spektrum) um ca. 11 % erhöht. Eine schlechte Durchmischung ohne Schaum (grünes Spektrum) zeigt hingegen eine um ca. 15 % niedrigere Effizienz. Damit ist der Einfluss der Lufteinschlüsse (Differenz zwischen rotem und blauem Spektrum) nur weniger als halb so groß ist wie der Einfluss einer guten Durchmischung (Differenz zwischen grünem und blauem Spektrum). Zudem scheinen beide Effekte relativ gering zu sein im Vergleich zur Viskositätsabhängigkeit. Um dies eindeutig zu bestätigen, müssten allerdings beide Experimente nochmal mit identischen Versuchsbedingungen wiederholt werden.

4.4.2.1 Abhängigkeit der Schaumbildung von Probenvolumen und Drehgeschwindigkeit

Da für eine (6,5)-Anreicherung normalerweise weit weniger als 13-14 mL Probenvolumen benötigt wird, wurde die Schaumbildung in Abhängigkeit von Probenvolumina zwischen 5-10 mL untersucht. Außerdem wurde die Drehgeschwindigkeit des Schermischers in einem Bereich von 4000-10000 rpm variiert. Auch der Einfluss der Viskosität wurde ermittelt, indem das Experiment einmal mit Wasser und einmal mit 30 %iger (*w/V*) Iodixanollösung durchgeführt wurde. Um eine gute Vergleichbarkeit zu erreichen, wurde die entsprechende, durch ein Eisbad gekühlte Probe direkt vor der Messung in ein Falcon-Zentrifugenröhrchen eingefüllt und dieses möglichst identisch am Schermischer befestigt. Anschließend wurde der

Rotor in einigen Sekunden auf die jeweilige Drehgeschwindigkeit beschleunigt, 10 s gewartet und wieder abgestellt. Nach einer weiteren Wartezeit von 5-10 s wurde die sich über der Lösung bildende Schaumschicht mit einer Schieblehre vermessen.

Abbildung 4.29 zeigt die Ergebnisse der beiden Experimente a) Wasser; b) 30 % (w/V) Iodixanol. Die Schaumbildung nimmt, wie schon erwartet, mit steigender Drehgeschwindigkeit zu, während sie mit steigendem Probenvolumen abnimmt. Bei einer Drehgeschwindigkeit von 10000 rpm und einem Volumen von 5 mL wird demnach die größte Schaummengende (ca. 16 mm) erhalten. Diese kann bei einer Verdopplung des Volumens auf 10 mL nahezu halbiert werden, was zu der Schlussfolgerung führt, dass beim Schermischen ein Probenvolumen von mindestens 9-10 mL sinnvoll ist. Ein noch größeres Volumen, wie im vorherigen Unterkapitel gezeigt, würde sicher zu einer weiteren Reduzierung der Schaummengende führen. Vor allem bei Wasser als Medium macht dies aber keinen Sinn, da dann bei einer (6,5)-Anreicherung mit sechs Zentrifugenröhrchen ($6 \times 0.75 \text{ mL} = 4.50 \text{ mL}$; vergl. Abb. 3.3) zuviel Nanorohrsuspension übrig bleibt. Wird hingegen 30 % (w/V) Iodixanollösung als Medium verwendet, muss die Lösung für den Dichtegradienten nicht mehr verdünnt werden. Demzufolge wird auch das doppelte Volumen benötigt ($6 \times 1.50 \text{ mL} = 9.00 \text{ mL}$). Hier macht also ein größeres Probenvolumen weitaus mehr Sinn. Zudem ist die Höhe der Schaumschicht mit der 30 % (w/V) Iodixanollösung bei den meisten Proben ca. 1-2 mm geringer, was neben den in den letzten Abschnitten diskutierten Argumenten einen weiteren Vorteil bezüglich der Dispergierungseffizienz gegenüber Wasser als Medium darstellt.

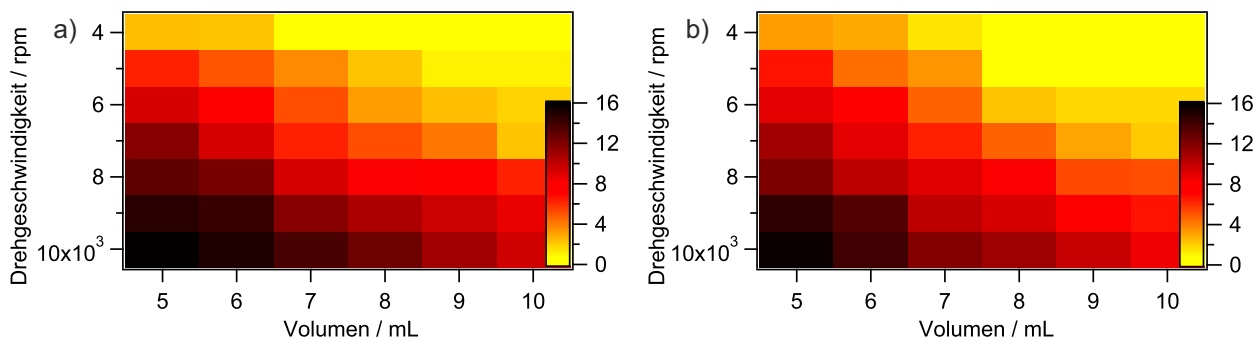


Abb. 4.29: Abhängigkeit der Schaumbildung von Probenvolumen und Drehgeschwindigkeit in a) Wasser und b) 30 % (w/V) Iodixanollösung. Die Farbskalierung gibt die Höhe der sich nach einer Scherzeit von 10 s über der Tensidlösung bildenden Schaumschicht (in mm) an.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnte durch die zeitabhängigen BTZ-Messungen gezeigt werden, dass verschiedene Nanorohrmaterialien durch Ultraschall aufgrund der höheren Energie wesentlich besser dispergiert werden als durch das Schermischen. Allerdings variiert der Konzentra-

tionsunterschied bei verschiedenen Rohmaterialien. Unter Einbeziehung des Kohlenstoff- und (6,5)-Röhrenanteils zeigt Black Sand, gefolgt von CoMoCAT und HiPCO bei beiden Methoden die mit Abstand höchste Dispergierungseffizienz. Dies macht deutlich, dass die nach einer Rohmaterialaufreinigung wesentlich größere Bindungsenergie zwischen den Röhren den Dispergierungsprozess erheblich erschwert und demzufolge auch eine höhere Energie für den Prozess notwendig ist, was wiederum die Röhrenbeschädigung erhöht. Dieses Ergebnis wird beim Vergleich der beiden HiPCO-Materialien bestätigt. Trotz der viel geringeren Dichte des aufgereinigten Materials lässt sich dieses schlechter durch Schermischen dispergieren. Der Unterschied ist jedoch geringer als zwischen CoMoCAT- und Black Sand-Material. Die chiral aufgetrennten (6,5)-Einzelrohrfraktionen der zeitunabhängigen DGU-Messungen zeigen eine identische Effizienzreihenfolge.

Am Anfangsverlauf der BTZ-Messungen ist zu erkennen, dass die Dispergierung mit dem Schermischer bei CoMoCAT und Black Sand zu Beginn schneller funktioniert als beim Beschallen. Durch Kombination beider Techniken kann möglicherweise eine effektivere Dispergierung mit besserer Röhrenqualität erreicht werden, was allerdings noch durch weitere Experimente getestet werden müsste. Dies gilt auch für den mehrfachen Wechsel der Methode, womit vielleicht auch eine vollständigere Entbündelung möglich ist. Die beschallten CoMoCAT- und Black Sand-Proben zeigen im Vergleich zu den vier anderen Messungen über einen viel längeren Zeitraum einen hohen Konzentrationsanstieg.

Die Entbündelungseffizienzen und auch die Entbündelungsgeschwindigkeiten sind bei den beschallten Black Sand- und HiPCO-Proben am größten. Beim HiPCO-Material ist das überraschend, da die Dispergierungseffizienz sehr niedrig ist. Eine Übereinstimmung ist aber, dass wieder die nicht aufgereinigten Materialien die beste Entbündelung zeigen. Für das Verhältnis von Einzelröhren und Bündel in der Suspension bedeutet dies, dass während der gesamten Dauer des Experiments in diesen beiden Proben mehr Einzelröhren vorliegen als in den anderen vier Proben, was sich auch auf die Quantenausbeuten auswirkt. Wie erwartet ist die Entbündelung beim Schermischen schlechter als beim Beschallen. Allerdings ist der Unterschied bei Black Sand geringer als bei den anderen beiden Rohmaterialien. Das zeigt sich auch bei den Verhältnissen von beschallten und gescherten Proben. Für BTZ- und DGU-Messung werden beim Black Sand-Material sehr ähnliche Werte erhalten. Am schlechtesten ist die Entbündelung jeweils beim CoMoCAT-Material.

Die Quantenausbeute der durch Schermischen präparierten DGU-Proben ist bei Black Sand und CoMoCAT um 50 % und bei HiPCO um 14 % höher als die jeweils beschallte Probe, was auf eine geringere Beschädigung der in den gescherten Proben vorhandenen Einzelröhren hindeutet. Die Quantenausbeute ist mit beiden Methoden für HiPCO am größten, gefolgt von Black Sand und CoMoCAT. Dies sollte auch die Reihenfolge der Probenqualität sein, welche demnach beim HiPCO-Prozess größer ist als beim CoMoCAT-Verfahren. Black Sand-

Proben zeigen jeweils eine um 70 % höhere Quantenausbeute im Vergleich zu CoMoCAT-Proben, was deutlich macht, welchen großen Einfluss das Aufreinigen auf die Probenqualität hat. Werden neben der Aufreinigung auch Beschädigungen durch Ultraschall berücksichtigt, liegt der Unterschied sogar bei 250 %.

Bei den BTZ-Messungen zeigen die beschallten HiPCO- und Black Sand-Proben den schnellsten Anstieg der Quantenausbeute, welche danach aufgrund von Beschädigungen durch den Ultraschall, beeinflusst durch die Entbündelungs- und Dispergierungseffizienzen der Materialien, wieder abfällt. Die Quantenausbeute der entsprechenden gescherten Proben steigt über die Gesamtmeszeit von sechs Stunden immer weiter an. Dies macht erneut die geringere Beschädigung und die langsamere, aber vorhandene Entbündelung deutlich. Die beiden CoMoCAT-Proben haben durch die schlechte Entbündelung und Röhrenqualität auch die bei weitem schlechtesten Quantenausbeuten.

Die Messungen zur Röhrenbeschädigung zeigen beim Beschallen Veränderungen in Breite und Position von Absorptions- und PL-Signalen, wohingegen die Signale beim Schermischen nahezu konstant bleiben. Ähnliches gilt für die Quantenausbeute. Während sie bei der beschallten Einzelrohrprobe innerhalb von sechs Stunden auf 73 % des Anfangswertes absinkt, bleibt sie bei der gescherten Proben annähernd konstant. Dies macht deutlich, dass das Schermischen bei den gegebenen Versuchsbedingungen die Röhren nicht beschädigt, während sie durch den Ultraschall geschnitten werden. Das führt wahrscheinlich zum Eindringen von Wasser ins Röhreninnere, was zu weiteren Eigenschaftsveränderungen führt. Die nicht mit Wasser gefüllten Röhren der durch Schermischen hergestellten Nanorohrsuspensionen ermöglichen deshalb vielleicht die Herstellung von Proben mit anderen Eigenschaften. Ob dies zutrifft, muss aber noch weiter untersucht werden.

Die viskositätsabhängigen Untersuchungen zeigen für die beschallten Proben den erwarteten Konzentrationsabfall schon bei geringer Erhöhung der Viskosität. Beim Schermischen hingegen steigt die Konzentration bis zu einem Iodixanolanteil von 45 % (w/V) fast um das sechsfache an. Die in Wasser deutlichen Unterschiede in den Dispergierungseffizienzen können also durch Viskositätserhöhungen reduziert werden. Ob dies auch Veränderungen in den Entbündelungseffizienzen bewirkt, muss noch durch weitere Messungen untersucht werden. Neben der Viskosität haben auch Lufteinschlüsse Einfluss auf die Dispergierungseffizienz. Dieser scheint allerdings geringer zu sein als der der Viskosität. Um die Lufteinschlüsse möglichst gering zu halten ist ein Probenvolumen zwischen 13-14 mL sinnvoll. Wird als Medium außerdem 30 %ige (w/V) Iodixanollösung verwendet, wird für eine DGU auch ein größeres Probenvolumen benötigt und die Nanorohrkonzentration kann deutlich erhöht werden.

Es bleibt zu untersuchen, ob die Röhren bei einer Effizienzerhöhung nach wie vor unbeschädigt bleiben oder ob ab einer bestimmten Viskosität die Röhrenqualität verschiedener Rohmaterialien auch durch das Schermischen beeinträchtigt wird. Zudem können andere Sta-

toren und Rotoren bzw. auch Geräte mit höherer Drehzahl zur Steigerung dieser Effizienzen getestet werden.

5 Dispergierung von SWNTs mit Perylenbisimid

Die nichtkovalente Funktionalisierung, Dispergierung und Stabilisierung einzelner SWNTs durch verschiedenste Dispergierungsmittel (siehe Kap. 2.2) hat im letzten Jahrzehnt große Aufmerksamkeit erregt, da dadurch die Auftrennung der Röhren nach Durchmesser oder Chiralität überhaupt erst möglich wird. Dies wiederum ist von Bedeutung, da sich die nach dem Herstellungsprozess vorhandene Polydispersität unter anderem auch auf die elektronischen Eigenschaften der Röhren bezieht und bestimmte Anwendungen für SWNTs beispielsweise nur mit metallischen Röhren möglich sind.^[150]

Der positive Effekt aromatischer Gruppen auf die Dispergierungseffizienzen zeigte sich erstmals bei der Verwendung von Polymeren, wobei DNA das wohl bekannteste Beispiel für ein Biopolymer ist. Das entscheidende Merkmal solcher Dispergierungsmittel ist ihre starke und spezifische π - π -Wechselwirkung mit der Röhrenoberfläche. In verschiedenen Arbeiten wurden auch schon amphiphile Perylenbisimidderivate zur Herstellung wässriger CNT-Suspensionen verwendet. Verschiedene hydrophile Gruppen an den beiden *imid*-Positionen ermöglichen die Wasserlöslichkeit der Moleküle.^[150]

Eine weitere interessante Nutzung der Wechselwirkungen aromatischer Gruppen mit CNTs ist die Einbettung in die flüssigkristalline Phase aromatischer Moleküle wie beispielsweise Triphenylen. Hierbei können unter anderem die elektronischen Eigenschaften des Materials beeinflusst werden. Zudem besteht die Möglichkeit, die CNTs auszurichten, was zu einer anisotropen elektrischen Leitfähigkeit führt.^[17] Da auch Perylenbisimide bei höheren Konzentrationen solche flüssigkristallinen Phasen ausbilden, ist auch hier eine Einbettung von CNTs vorstellbar.^[103,105]

Grundsätzlich sind dabei zwei Vorgehensweisen denkbar. Die erste Möglichkeit ist die Einbettung von Nanorohrmaterial, was den Vorteil hat, dass entsprechend große Mengen an CNTs verwendet werden können. Voraussetzung dafür ist, dass die verwendeten Moleküle die Röhren auch gut dispergieren und entbündeln können, damit nicht nur Bündel in den Flüssigkristall eingebettet werden.^[17] Nachteile dabei sind, dass auch Verunreinigungen, die normalerweise während einer DGU abgetrennt werden, mit eingelagert werden und zudem eine Mischung von Röhren mit verschiedenen Durchmessern und Chiralitäten vorliegt. Werden hingegen als zweite Alternative schon einzeln dispergierte, chiral aufgetrennte Röh-

ren verwendet, ist die Anzahl der Röhren zwar kleiner, Reinheit und Monodispersität aber entsprechend größer.

Die bisher zur Dispergierung von CNTs verwendeten PBIs enthielten alle negativ geladene Gruppen an den *imid*-Positionen. Während seiner Masterarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Frank Würthner synthetisierte Martin Pfeffermann ein Perylenbisimid mit positiv geladenen Gruppen. Mit diesem führte er Versuche zur Einbettung von Nanorohrrohmaterial in die flüssigkristalline Phase durch. Zudem sammelte er auch erste Erkenntnisse zur Herstellung von PBI-Einzelrohrsuspensionen.^[103]

5.1 Aufgabenstellung

Nachdem das Beschallen des Nanorohrrohmaterials in höheren Konzentrationen des positiv geladenen Perylenbisimids während Martin Pfeffermanns Masterarbeit hauptsächlich zu aggregierten Röhrensuspensionen führte und sich die Herstellung von PBI-Einzelrohrsuspensionen durch Dialyse auch als unmöglich erwiesen hatte, war das Ziel im Rahmen der Bachelorarbeit von Katrin Arnold herauszufinden, ob es überhaupt möglich ist, mit dem Perylenbisimid stabile Nanorohrsuspensionen herzustellen. Hierzu wurden, wie in Studien der Hirsch-Gruppe aus Erlangen, sehr viel niedrigere PBI-Konzentrationen weit unterhalb der Bildung von flüssigkristallinen Phasen verwendet. Anstatt des Rohmaterials wurden schon mit Tensiden dispergierte und chiral aufgetrennte Einzelrohrfraktionen mit dem Ziel verwendet, das Tensid gegen das Perylenbisimid beim Zusammengeben auszutauschen. Die Ergebnisse wurden mit Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Außerdem sollte getestet werden, ob es möglich ist, die Nanoröhren durch Nutzung des in Kapitel 3.4.1.7 beschriebenen Kaffeeing-Effektes in PBI einzubetten und auszurichten. Diese Proben wurden mit Hilfe von Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie untersucht.^[151]

5.2 Kenntnisstand

Die nachfolgenden Unterkapitel befassen sich zunächst mit Einbettung und Ausrichtung von Nanoröhren in einem Triphenylenderivat und der Dispergierung von Nanoröhren mit negativ geladenen Perylenbisimiden. Anschließend werden das in der vorliegenden Arbeit verwendete PBI und die von Martin Pfeffermann damit durchgeführten Experimente beschrieben.

5.2.1 Orientierung von CNTs durch Einbettung in Flüssigkristalle

Die Dotierung von organischen Materialien oder Polymeren mit Nanoröhren ermöglicht die Herstellung schwacher elektrischer Leiter, wobei die Veränderungen der elektronischen Eigenschaften von der Menge der dispergierten Röhren abhängen.^[17]

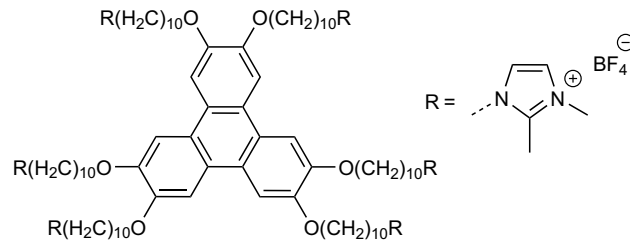


Abb. 5.1: Triphenylenderivat mit flüssigkristallinen Eigenschaften. Durch die geladenen Imidazolderivatreste ist das Molekül gut für die Herstellung von Nanorohrsuspensionen geeignet, welche zudem eine homöotrope Orientierung der Flüssigkristallsäulen zeigen.^[17]

Das in Abbildung 5.1 dargestellte Triphenylenderivat ist durch die sechs geladenen Imidazolderivatreste ein geeignetes Dispergierungsmittel für Nanoröhren, da die zur Stabilisierung notwendige Doppelschicht-Abstoßung von der Oberflächenladung der Röhren abhängt (vergl. Kap. 2.2) Das damit von Lee *et al.* hergestellte Verbundmaterial behält seine flüssigkristallinen Eigenschaften, die sich durch eine Anordnung der Moleküle zu einer hexagonalen Säulenstruktur zeigen, bis zu einem SWNT-Massenanteil von ca. 8 % bei. Ein typisches Beispiel für die Hybridisierung von Flüssigkristallen und SWNTs ist die Zugabe von HiPCO-Material zu einer 150 °C heißen Schmelze des Triphenylens mit einem Massenanteil von 5 %. Auf einem Glassubstrat zeigen die mit den Röhren dotierten Flüssigkristallsäulen eine homöotrope (senkrechte) Ausrichtung in Bezug zur Oberfläche, während die Nanoröhren überraschenderweise vollkommen ungeordnet bleiben. Wird das Material aber mit einer zweiten Glasplatte geschert, kann bei beiden eine horizontale Ausrichtung parallel zur Scherrichtung beobachtet werden und die Probe zeigt anisotrope Eigenschaften. Bei Raumtemperatur kann diese Orientierung über einen langen Zeitraum von mehr als einem halben Jahr aufrecht erhalten werden. Wird die Probe allerdings erhitzt, kann der Ausgangszustand bei den Flüssigkristallen innerhalb von 5 min und bei den Nanoröhren innerhalb von 60 min wiederhergestellt werden.^[17]

5.2.2 Bisher zur Dispergierung von CNTs verwendete Perylenbisimide

Die Dispergierung von CNTs wurde von der Hirsch-Gruppe bereits mit mehreren verschiedenen Perylenbisimiden durchgeführt. Diese sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Reste an den *imid*-Positionen sind bei Molekül 1 und 2 jeweils zwei verschieden stark verzweigte Dendrimere (bolaamphiphile PBIs) und bei den Molekülen 3-6 jeweils ein Dendrimer und ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest (amphiphile PBIs). Die Wasserlöslichkeit wird in diesem Fall durch die mit Phosphatpuffer durch Deprotonierung der Carboxygruppen entstehenden negativen Ladungen ermöglicht. Trotzdem ist Molekül 4 unlöslich in Wasser, weshalb in der Studie nur die verbleibenden fünf Moleküle im Hinblick auf Dispergierungs- und Entbündelungseffizienz untersucht wurden. Molekül 3 zeigt ein im Vergleich zu den rest-

lichen vier Molekülen abweichendes Adsorptionsverhalten. Anstatt des Perylenkernes wird hier die verzweigte Alkylkette auf den CNTs adsorbiert, was zu einer mizellaren Anordnung führt.^[150]

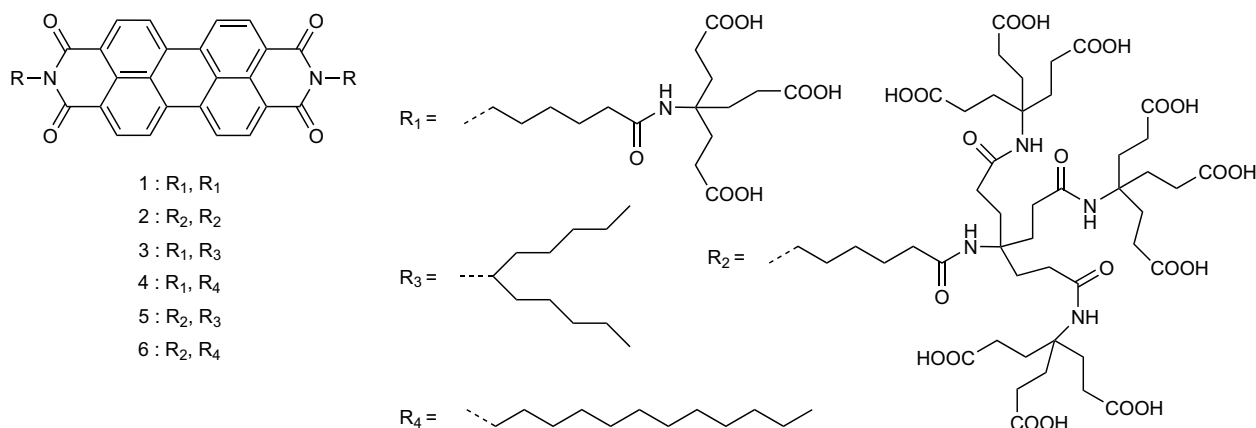


Abb. 5.2: Strukturen von bereits für die Dispergierung von Nanoröhren verwendeten Perylenbisimiden. Die Wasserlöslichkeit wird durch Deprotonierung der Carboxygruppen mit Phosphatpuffer ermöglicht.^[150]

Absorptionsspektren des gelösten PBIs 2 zeigen drei Signale zwischen 450 und 550 nm, wobei das Hauptsignal bei 534 nm liegt. Dies deutet auf einen sehr niedrigen Grad an Aggregation durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den Perylenkernen der Moleküle hin. Der Grund liegt in der hohen sterischen Abschirmung der beiden mehrfach verzweigten Dendrimerreste, welche eine Annäherung der Perylenkerne erschweren. Im Gegensatz dazu zeigen die Moleküle 1 und 6, welche eine geringere sterische Abschirmung aufweisen, typische Absorptionsspektren für aggregierte Perylenfarbstoffe. Die Signale sind rotverschoben und das Absorptionsmaximum ist nun bei 500 anstatt bei 534 nm. Dieses Absorptionsmuster bleibt auch noch bei sehr niedrigen Konzentrationen im Bereich von 10^{-7} mol/L erhalten, was deutlich macht, dass die Moleküle auch in diesem Konzentrationsbereich bereits Aggregate bilden. Die Untersuchung noch niedrigerer Konzentrationen ist aufgrund eines zu geringen Signal/Rausch-Verhältnisses mit Absorptionmessungen nicht möglich.^[152]

Durch die beobachteten Muster in den Absorptionsspektren konnte die Hirsch-Gruppe klären, ob PBI-Moleküle ihre Funktion als Dispergierungsmittel für Nanoröhren durch Monomere erfüllen oder ob Aggregate adsorbiert werden. Nach der Zugabe von Molekül 1 zu einer SWNT/SDBS-Suspension bei Raumtemperatur verschiebt sich das Maximum der PBI-Absorptionsspektren innerhalb von ca. 50 min von 500 auf 550 nm und die Signale zeigen zudem eine starke Rotverschiebung von 15 nm. Dies macht deutlich, dass die SWNTs mit dem PBI π - π -Wechselwirkungen eingehen und sich die PBI-Aggregate dadurch ohne weitere äußere Einflüsse wie z.B. Ultraschall langsam zu Monomeren auftrennen, welche dann auf der Nanoröhroberfläche adsorbiert werden. Die Fluoreszenzspektren zeigen im nah-infraroten Bereich ein breites Emissionssignal mit einer Schulter bei 860 und einem Maximum bei 920 nm.

Es stammt von aggregiertem PBI und überlagert die Nanorohrfluoreszenz. Ansonsten zeigt das Spektrum im sichtbaren Bereich zwei Signale bei 548 und 589 nm, welche ausschließlich vom Monomer stammen. Bei einer Wechselwirkung der Monomere mit Nanoröhren wird die PBI-Fluoreszenz sehr effektiv um einen Faktor von mehr als 100 gequencht.^[153,154]

Die in der Studie der Hirsch-Gruppe für die fünf PBI-Moleküle ermittelten Dispergierungs- und Entbündelungseffizienzvergleiche wurden bei zwei verschiedenen pH-Werten (7 und 10) durchgeführt und zudem mit den Werten von SDBS verglichen. Bei den pH-Vergleichen ergeben sich sowohl bei Dispergierung als auch Entbündelung für einen pH-Wert von 10 in etwa doppelt so hohe Effizienzwerte. Bei der Verwendung dieser Perylenbisimide hat der pH-Wert also einen sehr großen Einfluss. Es wird vermutet, dass die effektive Ladungsdichte der PBI-Kopfgruppen durch die bei pH 10 vorliegende, vollständige Deprotonierung der Carboxygruppen erhöht wird. Dadurch steigt die Abstoßung zwischen den Nanoröhren und auch der in Kapitel 4.1.1 diskutierte Entbündelungsmechanismus kann effektiver ablaufen. Auf die SDBS-Vergleichsprobe hat der pH-Wert hingegen nahezu keinen Einfluss.^[150]

Die Dispergierungseffizienz ist für die PBIs 1, 5 und 6 bei pH 10 in etwa gleichwertig oder sogar leicht besser als die von SDBS. Die Werte von PBI 2 mit der hohen sterischen Abschirmung und PBI 3 mit der mizellaren Anordnung adsorbierter Moleküle auf der Röhrenoberfläche sind im Gegensatz dazu nur in etwa halb so groß.^[150]

Bei Betrachtung der Entbündelungseffizienzen fallen die durch statistische Analyse von AFM-Messungen erhaltenen, extrem guten Werte der PBIs 1 und 6 auf. Der Einzelröhrenanteil ist bei diesen Proben 4-5 Mal höher als bei der SDBS-Vergleichsprobe.^[150]

Ein weiterer Punkt ist laut Backes *et al.* die Beeinflussung der Dispergierung durch verschiedene kationische Gegenionen in der näheren Umgebung der anionischen Perylenbisimide. Diese spielen für die Effizienz eine signifikante Rolle, da sie die supramolekulare Struktur der PBIs verändern können. Natrium beispielsweise besitzt eine höhere Affinität zu den Carboxylat-Anionen als Kalium oder Lithium. Dies kann Änderungen in der molekularen Selbstanordnung der Moleküle zur Folge haben. Außerdem kann das Aggregationsverhalten der Perylenbisimide beeinträchtigt werden, was dann wiederum eine veränderte Auftrennung der Aggregate zu Monomeren während des oben beschriebenen Dispergierungsvorganges zur Folge haben kann.^[150]

5.2.3 In dieser Arbeit verwendetes Perylenbisimid

Während seiner Masterarbeit synthetisierte Martin Pfeffermann das in Abbildung 5.3 dargestellte Perylenbisimid 7. Die durch Protonierung der beiden tertiären Amine an den *imid*-Positionen entstehenden Kationen ermöglichen die Wasserlöslichkeit des Moleküls. Zudem ist die Struktur des protonierten PBIs mit zwei geladenen Kopfgruppen und dem unpolaren Ringsystem in der Mitte des Moleküls, ebenso wie die im vorherigen Unterkapitel vorge-

stellten Perylenbisimide, dem Aufbau von Tensiden wie SC oder DOC vergleichbar (vergl. Abb. 2.19). Allerdings besitzen diese Moleküle nach der Säurezugabe (Ameisen- oder Salzsäure), anders als die oben besprochenen PBIs und die bisher in der vorliegenden Arbeit verwendeten Tenside, positive anstatt negative Ladungen.^[103,106]

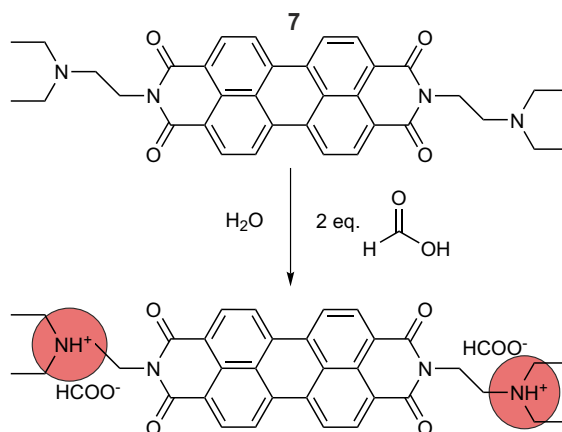


Abb. 5.3: Struktur des in der Masterarbeit von Martin Pfeffermann sowie in der vorliegenden Arbeit verwendeten Perylenbisimids. Durch Protonierung der beiden tertiären Amine mit zwei Äquivalenten Ameisensäure wird die Wasserlöslichkeit des Moleküls ermöglicht. Die beiden protonierten Amine sind durch die roten Kreise gekennzeichnet.^[103]

Wie die meisten PBIs des vorherigen Unterkapitels zeigt auch dieses Perylenbisimid sowohl bei der Protonierung mit Salzsäure als auch mit Ameisensäure ein starkes Aggregationsverhalten bis zu einem ebenso niedrigen Konzentrationsbereich von 10^{-7} mol/L. Allerdings scheint die Stärke des Aggregationseffektes für die Ameisensäure etwas kleiner zu sein als für die Salzsäure.^[103] Dies liegt wahrscheinlich daran, dass mit größeren Gegenionen keine so dichte Packung der Moleküle in den Aggregaten möglich ist.^[103,105]

Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass sich das Gleichgewicht zwischen der protonierten und der nicht protonierten Form des PBIs wahrscheinlich mit zunehmender Verdünnung in Richtung der Eduktseite verschiebt. Liegt also das Gleichgewicht nicht mehr vollständig auf Produktseite und es findet in zunehmendem Maße die Rückreaktion zum ungeladenen, nicht wasserlöslichen PBI statt, wird die Probe dadurch sehr instabil. Durch ein Puffersystem kann allerdings wieder ein stabiles Gleichgewicht hergestellt werden, indem eine konstante Konzentration protonierter Moleküle sichergestellt wird.^[103]

5.2.4 Beschallung und Dialyse zur Herstellung von PBI-Nanorohrsuspensionen

Im Zusammenhang mit Kohlenstoffnanoröhren war das Ziel von Martin Pfeffermanns Masterarbeit die Wechselwirkungen des mit Ameisensäure protonierten PBIs mit den Röhren in

Lösung und in dünnen Filmen zu untersuchen. Dabei lag der Fokus aber noch nicht bei einer bestimmten Chiralität. Die dünnen Filme sollten mit hohen PBI-Konzentrationen hergestellt, die Röhren also in die flüssigkristalline Phase des Perylenbisimids eingebettet werden. Anschließend sollte die Eignung des PBIs als Nanorohrmatrix und die mögliche Ausrichtung der Röhren untersucht werden.

Eine Suspension von in 10 m%iger PBI-Lösung dispergiertem CoMoCAT-Material wurde mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie untersucht (0.43 mg/mL; Beschallungsdauer 2 h; Tischzentrifugation 30 min). Das Spektrum zeigt ein durch Aggregation stark verbreitertes und rotverschobenes (6,5)-Röhrensinal (Absorptionsmaximum 1011 nm). Die CNTs liegen also größtenteils aggregiert vor. Die Suspension scheint stabil zu sein, da nach einem Zeitraum von acht Wochen, noch immer ein Absorptionssignal zu sehen ist.^[103]

Um eine PBI-Suspension mit mehr Einzelröhren zu erhalten, wurde eine zuvor mit 1 m%iger SDS Lösung beschallte Nanorohrsuspension mit einer PBI-Lösung dialysiert. Absorptionsmessungen nach der Dialyse zeigten jedoch völlig identische Nanorohrspektren. Wahrscheinlich werden die Poren des Dialyseschlauches vollständig von den aggregierten Perylenbisimiden blockiert. Könnte das Tensid durch die Membran nach außen, das PBI jedoch nicht nach innen diffundieren, würde eine Röhrenaggregation erwartet werden. Aufgrund der unveränderten Spektren kann dies jedoch ausgeschlossen werden.^[103]

5.2.5 Ausrichtung von Nanoröhren in PBI-Flüssigkristallfilmen

Zur Einbettung der Nanoröhren in die Flüssigkristallphase dispergierte Martin Pfeffermann CoMoCAT-Material in 16 m%iger PBI-Lösung und stellte daraus 4 μm dicke Filme her (0.17 mg/mL; Beschallungsdauer 5 h; Tischzentrifugation 30 min). Anders als bei niedrigeren PBI-Konzentrationen ist in einer flüssigkristallinen Phase keine Auftrennung der PBI-Aggregate und Adsorption von Monomeren mehr zu erwarten. Stattdessen existieren in einem flüssigkristallinen System zwei mögliche Ausrichtungen der Nanoröhren. Sie können in Bezug zur Achse der PBI-Molekülsäulen parallel zwischen ihnen liegen oder durch eine senkrechte Orientierung die Molekülsäulen unterbrechen, wodurch sie mit den π -Flächen der Perylenbisimide wechselwirken würden. Eine polarisationsabhängige Untersuchung der Filme zeigt eine leichte Bevorzugung der senkrechten Orientierung. Allerdings lässt das dafür verwendete, geringe Nanorohrsignal keine eindeutigen Aussagen zu, sodass nach wie vor keine der beiden Orientierungen ausgeschlossen werden kann.^[103]

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Im nun folgenden Diskussionsteil wird zunächst die Probenvorbereitung von Nanorohr- und PBI-Proben, gefolgt von ersten konzentrationsabhängigen Dispergierungsexperimenten beschrieben. Anschließend werden die Herstellung von PBI-Nanorohrfilmen sowie von CTAB-Nanorohrsuspensionen erläutert. Das abschließende Unterkapitel behandelt Mischexperimente dieser Suspensionen mit PBI.

5.3.1 Probenpräparation

Für die Dispergierung von Nanoröhren mit PBI 7 wurden (6,5)-Einzelrohrfraktionen verwendet, welche nach der in Kapitel 3.4.1.3 beschriebenen Methode mit CoMoCAT-Material hergestellt wurden. Die dabei aufgetrennten Fraktionen enthielten immer noch ein Gemisch aus den drei verwendeten Tensiden SC, DOC und SDS (vergl. Abb. 2.19). Durch Dialyse aus den drei verwendeten Tensiden SC, DOC und SDS (vergl. Abb. 2.19). Durch Dialyse mit SDS-Lösung wurde dieses Tensidgemisch aus der Nanorohrsuspension entfernt und gleichzeitig Tensid- und Iodixanolkonzentration verringert. Dies sollte die Adsorption des Perylenbisimids auf die Röhrenoberfläche erleichtern.

Die bei der Dialyse verwendete SDS-Konzentration sollte zudem möglichst gering gewählt werden, ohne dass die Röhren dabei anfangen zu aggregieren. Tests mit verschiedenen SDS-Konzentrationen (0.1, 0.2, 0.3, 0.5 und 1.0 m%) ergaben stabile Suspensionen bis zu 0.3 m%. Die (6,5)-S₁-Absorptionssignale deuteten bei 0.2 m% auf eine leichte und bei 0.1 m% auf eine starke Aggregation hin. Dies deckt sich mit der kritischen Mizellenkonzentration von SDS, welche bei ca. 0.23 m% (8.1 mmol/L) liegt.^[102] Demnach wurde für die nachfolgenden Dispergierungsexperimente immer 0.3 m% SDS verwendet.

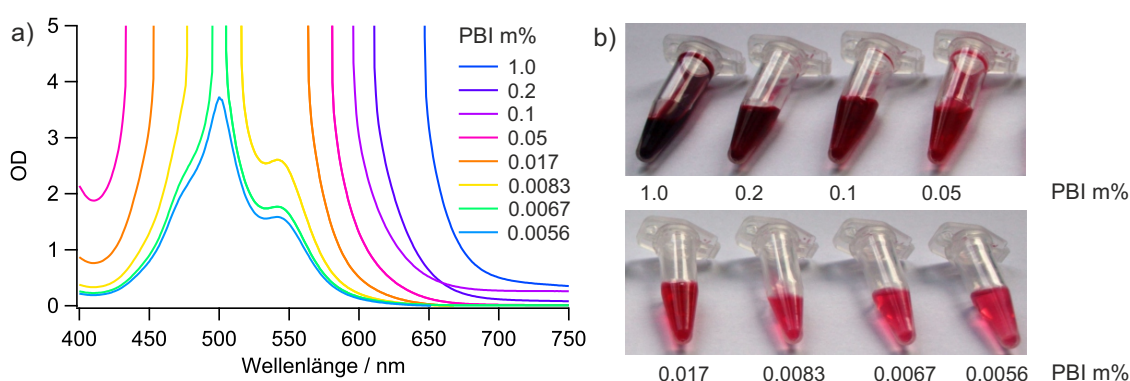


Abb. 5.4: a) Absorptionsspektren von acht verschiedenen konzentrierten Perylenbisimid-Proben (b) Nur die mit 0.0056 m% am niedrigsten konzentrierte Probe ist in der verwendeten 1 cm-Küvette messbar.

Um das von Martin Pfeffermann hergestellte Perylenbisimid wasserlöslich zu machen, wurde es mit zwei Äquivalenten Ameisensäure an den beiden tertiären Aminern der *imid*-Positionen

protoniert (vergl. Abb. 5.3). Abbildung 5.4 zeigt Absorptionsspektren (gemessen in einer 1 cm-Küvette) sowie die dazugehörigen Proben von acht verschiedenen PBI-Konzentrationen. Es zeigt sich, dass nur die geringste PBI-Konzentration mit 0.0056 m% in dieser Küvette überhaupt messbar ist. Sollen also beim oder nach dem Zusammengeben von Nanorohrsuspension und PBI-Lösung sowohl das (6,5)-S₁-Nanorohr-Absorptionssignal als auch die PBI-Absorption untersucht werden, sind beide nicht in beliebigen Verhältnissen mischbar. Wird für erste Erkenntnisse der Nanorohrdispersierbarkeit mit PBI allerdings hauptsächlich das Nanorohrsignal gemessen, sind auch höhere PBI-Konzentrationen denkbar. Eine andere Möglichkeit besteht in der getrennten Messung des PBI-Signals mit Verwendung einer dünneren Küvette.

Das Spektrum der PBI-Probe mit 0.0056 m% zeigt außerdem eindeutig, dass das Perylenbisimid im getesteten Konzentrationsbereich hauptsächlich in aggregierter Form vorliegt (siehe Kapitel 5.1.2 und 5.1.3).^[103,152] Das bedeutet, dass, ebenso wie bei dem von der Hirsch-Gruppe untersuchten PBI 1, für eine Monomeradsorption auf den Nanoröhren die vorhandenen Aggregate zuerst aufgetrennt werden müssen. Dabei stellt sich die Frage, ob dies mit dem positiv geladenen Perylenbisimid durch Wechselwirkung mit den Nanoröhren genauso wie bei PBI 1 ohne äußere Einflüsse möglich ist.^[153]

5.3.2 Konzentrationsabhängige Dispersierungsexperimente

Erste Dispersierungsexperimente mit PBI wurden mit einer (6,5)-Probe mit OD 4 und einer SDS-Konzentration von 0.3 m% durchgeführt. Die Probe wurde jeweils im Verhältnis 1:19 mit PBI-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen gemischt, CNT- und SDS-Konzentration also um einen Faktor von 20 verdünnt. Beim Zusammengeben trat unabhängig von der Konzentration der zugegebenen PBI-Lösung immer eine Trübung der Probe auf.

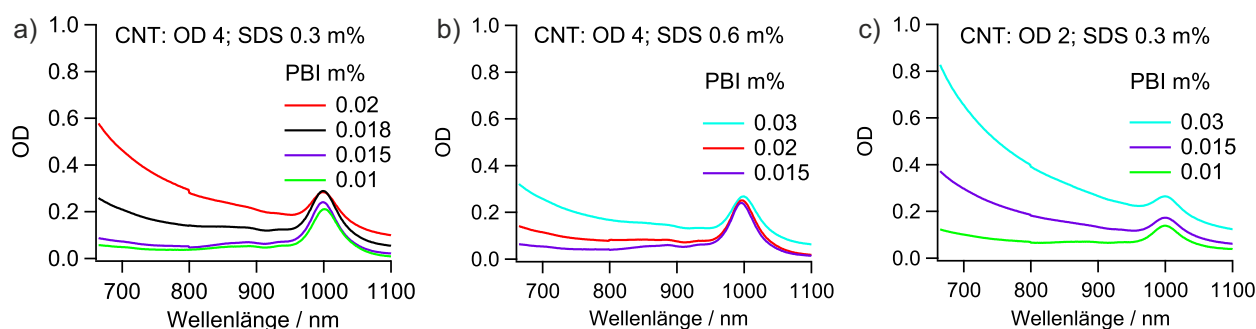


Abb. 5.5: Absorptionsspektren von PBI-Dispersierungsexperimenten mit SDS-Nanorohrproben. CNT-Probe und PBI-Lösungen wurden im Verhältnis 1:19 gemischt. Die Zahlenwerte für CNTs, SDS und PBI geben die Konzentrationen vor dem Zusammengeben an.

Abbildung 5.5 a) zeigt die von den Proben gemessenen Absorptionsspektren. Ab einer PBI-Konzentration von 0.018 m% deutet die zunehmende Streuung der Proben, erkennbar am

ansteigenden Hintergrund im kurzwelligen Bereich, auf Aggregationseffekte hin. Die (6,5)-S₁-Signale der Nanoröhren zeigen allerdings auch bei niedrigeren Konzentrationen schon Anzeichen einer Aggregation.

Die SDS-Konzentration der restlichen CNT-Probe wurde anschließend durch ein geringes Volumen einer höher konzentrierteren SDS-Lösung (5 m%) auf 0.6 m% verdoppelt, wobei die CNT-Konzentration nahezu konstant blieb. Die Probe zeigt den Streueffekt nun erst bei deutlich höheren PBI-Konzentrationen (siehe Abb. 5.5 b). Zudem sind die (6,5)-S₁-Signale der ersten beiden Messungen im Vergleich zur SDS-Nanorohrsuspension weniger stark rotverschoben.

Eine Verdopplung des Probenvolumens mit Wasser halbierte schließlich sowohl CNT- als auch SDS-Konzentration. Die Absorptionsspektren zeigen nun eine noch höhere Lichtstreuung als bei der ersten Messreihe und die (6,5)-S₁-Signale sind wieder ähnlich stark rotverschoben. Der Aggregationseffekt ist also umso größer, je niedriger CNT- und SDS-Konzentration in der Probe sind.

Um die Abhängigkeit von der Tensidkonzentration genauer zu untersuchen, wurden durch Dialyse fünf Nanorohrsuspensionen mit verschiedenen SDS-Konzentrationen hergestellt (siehe Abb. 5.6). Die Vermischung mit der PBI-Lösung erfolgte identisch zu den drei vorangegangenen Messreihen. Das Ergebnis bestätigt die zuvor gemachten Beobachtungen. Je geringer die SDS-Konzentration, desto größer der Aggregationseffekt und desto rotverschobener und verbreiteter sind auch die (6,5)-S₁-Signale. Zudem zeigt die Abbildung, dass über einen längeren Zeitraum fast keine der Proben stabil ist. Nach zwei Tagen ist nur bei der Probe mit 1.5 m% noch keine Flokkulation zu erkennen. Hohe SDS-Konzentrationen verlangsamen also lediglich den Flokkulationsprozess.

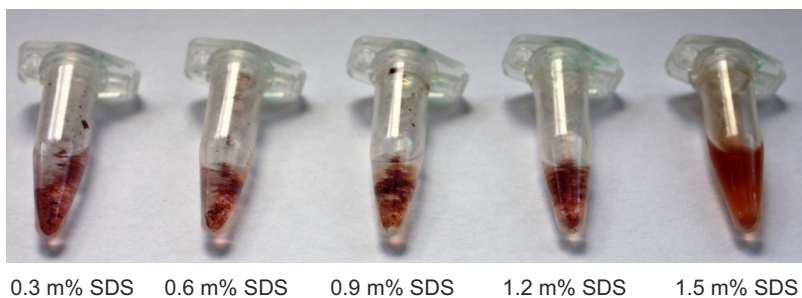


Abb. 5.6: (6,5)-Nanorohrproben mit fünf verschiedenen SDS-Konzentrationen, gemischt mit 0.015 m% PBI-Lösung im Verhältnis 1:19, zwei Tage nach dem Zusammengeben.

Wird SDS-Lösung ohne Nanoröhren mit PBI-Lösung vermischt, setzt die Flokkulation überraschenderweise sofort ein. Auch DOC zeigt das gleiche Ergebnis. Dies bedeutet einerseits, dass die Nanoröhren für die Verlangsamung des Flokkulationsprozesses eine entscheidende Rolle spielen. Zum anderen wird deutlich, dass die Aggregation der Nanoröhren nicht, oder nicht nur auftritt, weil sie durch das PBI zu wenig stabilisiert werden.

Möglicherweise fällt das PBI aus, weil es durch die zugegebenen Tenside wieder deprotoniert wird und dadurch seine Wasserlöslichkeit verliert (vergl. Abb. 5.3). Beim Vergleich der Basenstärken von SDS ($pK_B=8.5-14.5$ ^[155]) und SC ($pK_B=9.02$ ^[156]) mit dem tertiären Amin Triethylamin ($pK_B=3.22$ ^[157]), dessen Wert ungefähr mit den beiden Gruppen des Perylenbisimids vergleichbar sein sollte, stellt man fest, dass die beiden anionischen Tenside wesentlich schwächere Basen sind. Sie sollten also nicht in der Lage sein das PBI wieder zu deprotonieren. Trotzdem könnte sich das schon von Martin Pfefferman diskutierte Gleichgewicht zwischen der nicht protonierten und der protonierten Form des PBIs durch die Tensidzugabe unter Umständen zunehmend auf die Eduktseite verschieben. Falls dies zutrifft, könnte ein Puffer im sauren pH-Bereich das System vielleicht wieder stabilisieren.^[103] Eine andere Ursache für das Auftreten der Flokkulation könnten auch die verschiedenen Ladungen der Tenside und des Perylenbisimids sein, welche beim Zusammengeben zur Bildung von Ionenpaaren führen.

5.3.3 Herstellung von PBI-Nanorohrfilmen durch Nutzung des Kaffeeering-Effektes

Die Experimente zur Einbettung und Ausrichtung von Nanoröhren in Perylenbisimid durch Nutzung des Kaffeeering-Effektes (siehe Kap. 3.4.1.7) wurden mit (6,5)-Proben (0.3 m% SDS), vermischt mit 0.015 m% PBI im Verhältnis 1:19, durchgeführt. Mit der Methode wurden schon erfolgreich Streifenmuster aus parallel ausgerichteten Nanoröhren hergestellt.^[122]

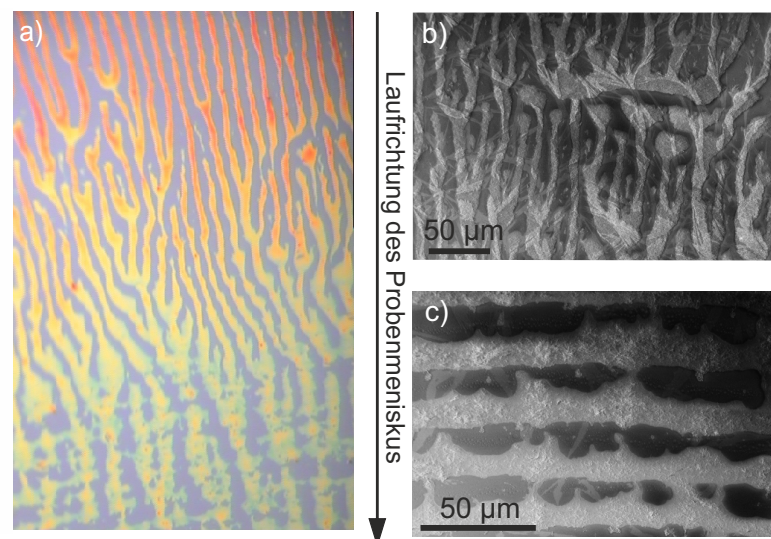


Abb. 5.7: a) Licht- und b, c) Rasterelektronenmikroskopbilder eines Nanorohr-PBI-Films, hergestellt durch Nutzung des Kaffeeering-Effektes. Der Pfeil gibt die Laufrichtung des in Abb. 3.8 dargestellten Probenmeniskus an.

Wie die in den letzten Unterkapiteln beschriebenen Dispergierungsexperimente zeigen, ist die Stabilität der Nanorohr-PBI-Proben zwar gering, die Flokkulation setzt in Gegenwart der Nanoröhren jedoch nicht sofort ein, sodass die Filmpräparation mit einer frisch zusammengegebenen Probe möglich ist.

Abbildung 5.7 a) zeigt den Anfangsbereich des Nanorohr-PBI-Films, aufgenommen durch ein Lichtmikroskop. Die zu Beginn roten, senkrecht verlaufenden Streifen gehen im grün gefärbten Bereich des Films langsam in waagrechte Streifen über. Die dabei auftretende Farbänderung von rot über gelb nach grün wird durch eine abnehmende PBI-Konzentration verursacht.^[152] Die senkrechten Streifen werden nicht durch den Kaffeeing-, sondern durch den sogenannten Marangoni-Effekt hervorgerufen.^[158] Dieser beschreibt die Neigung einer Flüssigkeit von Regionen mit niedriger zu Regionen mit hoher Oberflächenspannung zu fließen. Offenbar ändert sich die Oberflächenspannung der Probenflüssigkeit mit abnehmender PBI-Konzentration, sodass ab einer bestimmten Konzentration der Marangoni- in den Kaffeeing-Effekt übergeht und die gewünschten waagrechten Streifen gebildet werden können.^[158] Abbildung 5.7 b) zeigt REM-Aufnahmen des Übergangsbereiches, welcher eine Mischung aus senkrechten und waagrechten Streifen aufweist. Im Inneren des Films (siehe Abb. 5.7 c) sind nur noch waagrechte Streifen zu finden, in welche auch Nanoröhren eingebettet sind. Diese liegen allerdings nicht in einer regelmäßigen Orientierung vor.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Bildung des Streifenmusters mit einem Nanorohr-PBI-Gemisch möglich ist. Die einzelnen Streifen sind allerdings noch sehr unregelmäßig und die Nanoröhren auch noch nicht ausgerichtet.

5.3.4 Dispergierung von Nanoröhren mit CTAB durch Dialyse

Wie in den letzten Unterkapiteln diskutiert, ist die Stabilität der untersuchten Nanorohrsuspensionen nach Zugabe der PBI-Lösungen sehr gering, weshalb zur Verbesserung der Stabilität ein anderes Tensid getestet wurde. Da die beschriebene Trübung der Suspensionen mit anschließender Flokkulation möglicherweise durch Wechselwirkung des positiv geladenen PBIs mit negativ geladenen Tensiden wie SDS, SC oder DOC verursacht wird, wurde hierfür das positiv geladene CTAB (siehe Abb. 2.19) verwendet.

Wie die Abbildung zeigt, ist die Struktur von CTAB der von SDS sehr ähnlich. Zudem wurde die Dispergierung von Nanoröhren mit CTAB bereits erfolgreich durchgeführt. Absorptionsspektren von mit SDS und CTAB dispergiertem HiPCO-Rohmaterial zeigen allerdings für CTAB im Vergleich zu SDS deutlich rotverschobene (ca. 20 nm) und verbreiterte Röhrensignale.^[159] Dies deutet auf eine weniger gute Dispergierbarkeit des Röhrenmaterials beim Beschallen hin. Soll zusätzlich, wie mit den negativ geladenen Tensiden, eine chirale Auftrennung vorgenommen werden (siehe Abb. 3.3), muss die entsprechende DGU ausschließlich mit CTAB durchgeführt werden. Entsprechende Versuche führten leider zu keinem verwertbaren Ergebnis.

Eine alternative ist die Dialyse von schon zuvor mit negativ geladenen Tensiden dispergierten und chiral aufgetrennten Nanorohrsuspensionen. Wie im Grundlagenkapitel 2.2 diskutiert, hängt die Stärke der Doppelschichtabstoßung, welche für die Stabilität geladener Kolloidpartikel von entscheidender Bedeutung ist, von der Oberflächenladung des Partikels ab. Wenn durch die Dialyse die negativ geladenen Tenside durch CTAB ausgetauscht werden, verringert sich die negative Ladung der Nanorohroberfläche und somit auch die Doppelschichtabstoßung und die in Abbildung 2.18 dargestellte Energiebarriere. Ist die Hälfte aller Tensidmoleküle ausgetauscht, ist die Gesamtladung der Röhrenoberfläche gleich null und die Energiebarriere verschwunden. Deshalb ist an diesem Punkt der Dialyse die Neigung zur Aggregation besonders hoch. Überwiegt dann die Anzahl der CTAB-Moleküle, nehmen sowohl Doppelschichtabstoßung als auch Energiebarriere wieder zu und die Suspension stabilisiert sich.

Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Dialysen zum Tensidaustausch, Abbildung 5.8 zeigt die dazugehörigen Absorptionsspektren. Da ein erster Dialyseversuch mit einer Fraktion direkt aus einer (6,5)-Anreicherung (siehe Kap. 3.4.1.3) zur Aggregation führte, wurden alle Proben für die darauffolgenden Versuche zuerst gegen SDS (0.3 m%) dialysiert. Auf diese Weise wurden SC, DOC und Iodixanol schon aus der Probe entfernt, was den Austausch gegen CTAB im nächsten Dialyseschritt erleichtert. Das Spektrum der SDS-Probe dient gleichzeitig auch als Vergleichsmessung für die verschiedenen CTAB-Dialyseversuche.

Probenname	(6,5)-S₁-Maximum	Aggregation
0.3 m% SDS	985 nm	-
0.2 m% CTAB	999 nm	ja
0.5 m% CTAB + UD	1003 nm	ja
1.0 m% CTAB + UB	997 nm	ja
1.0 m% CTAB	989 nm	nein

Tabelle 5.1: Dialyseversuche zur Herstellung von CTAB-Nanorohrsuspensionen. Eine der Proben wurde mit dem Ultraschalldesintegrator (UD) und eine andere mit dem Ultraschallbad (UB) behandelt. Die SDS-Probe ist die Ausgangssuspension für die vier CTAB-Dialysen. Sie dient der Abschätzung des Aggregationsverhaltens während des Tensidaustausches.

Wie die (6,5)-S₁-Maxima und -Signalbreiten zeigen, führten die Dialysen mit 0.2 m% (999 nm) und 0.5 m% CTAB (1003 nm) zur Aggregation der Nanorohrproben. Bei der Probe mit 0.5 m% wurde am Ultraschalldesintegrator (UD) unter Zugabe von weiterem CTAB erfolglos versucht, die Röhren wieder vollständig zu entbündeln. Wahrscheinlich ist die CTAB-Konzentration in beiden Proben zu niedrig, um die Röhren richtig zu stabilisieren. Andererseits liegt jedoch die CMC im Gegensatz zu SDS, bei dem Konzentrationen unterhalb von 8.1 mmol/L (0.23 m%) zur Aggregation führen, bei CTAB mit 0.92 mmol/L (0.034 m%)

wesentlich niedriger.^[102] Diese Konzentration wurde bei keiner der Proben unterschritten. Vielleicht führt aber auch ein bei niedrigen Konzentrationen langsamerer Tensidaustausch zur Aggregation. Wird das CTAB bei höheren Konzentrationen schneller auf den Röhren adsorbiert, kann die Zeit, in der die Energiebarriere sehr niedrig ist, möglicherweise reduziert werden, was dann wiederum auch die Wahrscheinlichkeit einer Aggregation verringern würde.

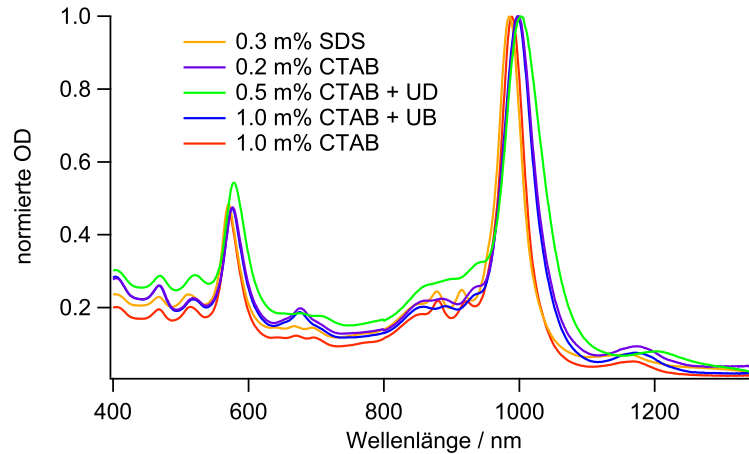


Abb. 5.8: Absorptionsspektren der Dialyseversuche zur Herstellung von CTAB-Nanorohrsuspensionen. Lediglich die Dialyse gegen 1.0 m% CTAB war erfolgreich, da die (6,5)-S₁-Signale keine Verbreiterung und nur eine geringe Rotverschiebung von 4 nm im Vergleich zur SDS-Probe zeigen.

Von den beiden Dialysen mit 1.0 m% CTAB wurde die erste alle 15 min für kurze Zeit in ein Ultraschallbad (UB) gehalten. Diese Probe aggregierte nach 1.5 h (Maximum bei 997 nm), was zeigt, dass der Tensidaustausch zu diesem Zeitpunkt ungefähr zur Hälfte beendet ist und die Probe durch die dadurch niedrige Energiebarriere sehr instabil ist. Die vom Ultraschall verursachten Molekülbewegungen führen deshalb sehr schnell zur Röhrenaggregation. Die zweite Probe hingegen zeigte keinerlei Aggregationseffekte, da die Signaltbreite unverändert blieb und eine Rotverschiebung von nur ca. 4 nm auftritt (Maximum bei 989 nm), welche ausschließlich auf die vom CTAB verursachte Umgebungsänderung zurückzuführen ist. Hier zeigt sich, dass, wie in der Veröffentlichung von Kim *et al.* zu sehen, die Dispergierungs- und Entbündelungseffizienz von CTAB im Vergleich zu SDS zwar deutlich schlechter zu sein scheint, jedoch bereits einzeln vorliegende Röhren aber durchaus gut mit CTAB stabilisiert werden können.^[159]

5.3.5 Mischexperimente von CTAB-Nanorohrsuspensionen mit PBI

Beim Zusammengeben von CTAB-Nanorohrsuspensionen oder CTAB-Lösungen mit PBI-Lösungen zeigte sich, dass bei diesen Proben keine Lichtstreuung mehr auftritt. Das PBI wird also durch das positiv geladene CTAB nicht destabilisiert und es ist auch keine Trübung der

Proben mit anschließender Flokkulation mehr zu erkennen. Folglich kann mit diesen Proben jetzt auch untersucht werden, wie gut sich das PBI für die Dispergierung von Nanoröhren eignet.

Hierfür wurde die Nanorohrprobe mit 1.0 m% CTAB jeweils auf 1:10 mit unterschiedlichen Verhältnissen aus CTAB- und PBI-Lösung verdünnt (1.0 m% CTAB, 0.015 m% PBI). Dabei wurden die CTAB-Anteile schrittweise verringert, während gleichzeitig die PBI-Anteile erhöht wurden. Die Nanorohrkonzentration wurde durch die Verdünnung immer auf ein Zehntel der Anfangskonzentration (OD 2) verringert. Die erste Probe wurde also mit neun Teilen CTAB-Lösung vermischt, die zweite mit acht Teilen CTAB- und einem Teil PBI-Lösung u.s.w. Dabei ist noch zu beachten, dass ein weiterer Teil CTAB-Lösung immer von der Nanorohrsuspension selbst kommt. Auf diese Weise wurden zehn Verdünnungen erhalten, von denen anschließend Absorptions- und PL-Spektren aufgenommen wurden.

Abbildung 5.9 zeigt die Spektren der zehn Proben inklusive der in der jeweiligen Probe vorhandenen CTAB:PBI-Verhältnisse. Das auf den PL-Spektren bei 920 nm ansteigende Maximum kommt vom zunehmend in den Proben vorhandenen PBI.^[153] Bei der Absorption kann von Probe eins (10:0) zu Probe zwei (9:1) eine Verringerung des (6,5)-S₁-Signals beobachtet werden. Dies zeigt, dass das PBI Einfluss auf das Spektrum hat, also wahrscheinlich Wechselwirkungen mit den Nanoröhren eingeht. Danach bleibt die Absorption von Probe zwei bis Probe neun (2:8) nahezu unverändert, während das Spektrum von Probe zehn (1:9) eindeutig aggregierte Röhren zeigt. Dies wird auch von den PL-Spektren bestätigt. Nach einem leichten Absinken der PL bei PBI-Zugabe bleibt sie bis Probe neun fast konstant und wird durch die Röhrenaggregation in Probe zehn vollständig gequencht. Außerdem nimmt das PBI-Signal wieder ab, was zeigt, dass die Röhrenaggregation auch PBI-Moleküle mit einschließt. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Nanoröhren durch PBI alleine wahrscheinlich nicht stabilisiert werden können. Mögliche Gründe werden in den nächsten Abschnitten diskutiert. Solange aber noch genug Tensid vorhanden ist, scheint eine Zugabe von weiterem PBI nur sehr geringe Auswirkungen auf die Nanorohrsuspension zu haben.

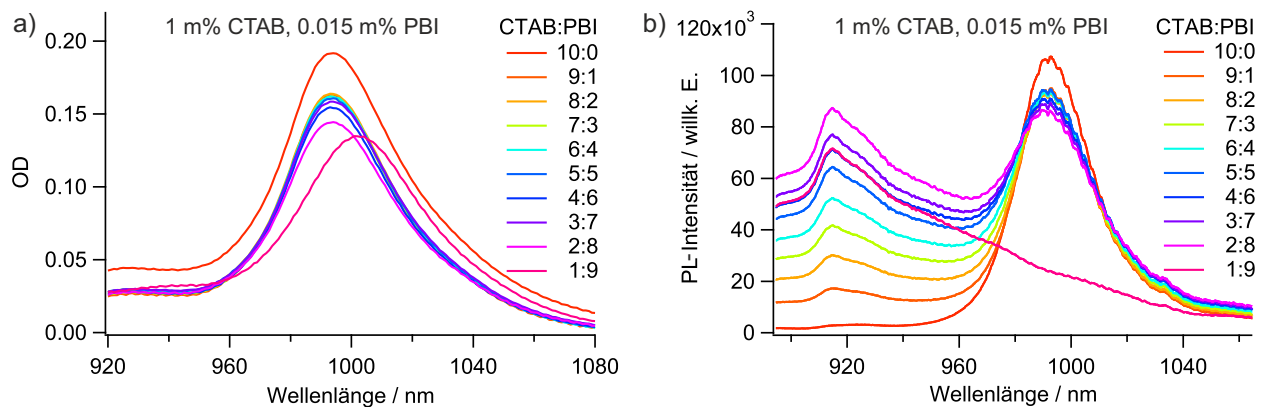


Abb. 5.9: a) Absorptions- und b) PL-Spektren der 1.0 m% CTAB-Nanorohrsuspension, verdünnt mit verschiedenen CTAB:PBI-Verhältnissen.

Eine Möglichkeit ist, dass die positive Ladung bei dem verwendeten PBI 7 zu nahe am Perylenkern lokalisiert ist. Die Hirsch-Gruppe diskutiert dies mit dem in Abbildung 5.10 dargestellten PBI 8.^[150] Allerdings besteht ein möglicherweise entscheidender Unterschied zu PBI 7 (vergl. Abb. 5.3). Die beiden aromatischen Ringe an den *imid*-Positionen machen die Gruppen sehr starr, sodass bei Wechselwirkung des Perylenkerns mit Nanoröhren die Ladungen auch direkt auf, oder zumindest in geringem Abstand zu den Röhren liegen. Bei PBI 7 sind die Alkylgruppen wesentlich flexibler, sodass sich die Ladungen trotz geringem Abstand vom Perylenkern Richtung Wasser drehen können und dadurch nicht direkt mit den Röhren in Kontakt kommen. Spielt also nicht nur der Abstand vom Kern, sondern auch die Flexibilität der Gruppen eine Rolle, könnte PBI 7 trotz des geringen Abstandes besser zur Dispergierung von CNTs geeignet sein als PBI 8.

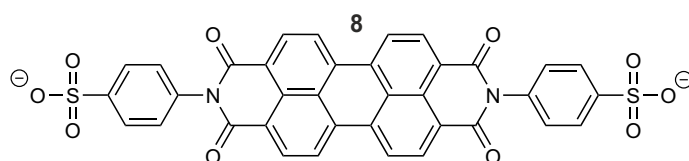


Abb. 5.10: Perylenbisimid mit, bedingt durch die beiden aromatischen Ringe, sehr starren Gruppen an den *imid*-Positionen.^[150]

Eine andere Möglichkeit ist, dass das PBI 7 wesentlich stärker aggregiert als beispielsweise das PBI 1. Dann würden sich die Aggregate im Gegensatz zu PBI 1 nicht mehr so leicht durch Wechselwirkung mit Nanoröhren auftrennen lassen. Ob dies zutrifft, kann durch Messung der PBI-Absorptionsspektren zwischen 400 und 600 nm nach dem Zusammengeben mit den Nanoröhren getestet werden. Verschiebt sich das Verhältnis der beiden PBI-Signale wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben (Signalverringern bei 500 nm; Signalhöhung bei 550 nm), kann von einer Monomeradsorption auf den Nanoröhren ausgegangen werden.^[153] Da die PBI-Fluoreszenz bei Adsorption von Monomeren auf den Nanoröhren stark gequenchet wird, können auch diese Spektren für eine Interpretation hilfreich sein.

Lässt sich das PBI tatsächlich nicht richtig auftrennen, kann versucht werden die Stärke der Aggregatwechselwirkung durch Nutzung einer anderen Säure herabzusetzen (siehe Kap. 5.1.3). Hier bietet sich beispielsweise *para*-Toluolsulfonsäure an. Das wesentlich größere Gegenion erlaubt nur eine weniger dichte Packung und die Aggregate lassen sich leichter auftrennen.^[105]

Eine dritte Möglichkeit ist, dass PBI 7 zwar ähnlich gut wie PBI 1 auf den Röhren adsorbiert wird, die Ladungen für eine Stabilisierung aber nicht ausreichen. Wie in den Grundlagen diskutiert (siehe Kap. 2.2, Abb. 2.17) fällt das Oberflächenpotenzial geladener Partikel schneller ab, je niedriger die Oberflächenladung ist. Dies führt bei geringer Oberflächenladung auch entsprechend leichter zur Aggregation der Röhren. Ob dies bei den PBI-Proben der Fall ist, kann möglicherweise durch ζ -Potenzialmessungen von mit verschiedenen CTAB-PBI Ver-

hältnissen dispergierten Nanorohrsuspensionen festgestellt werden.

Aber auch wenn die Stabilisierung von PBI-Nanorohrsuspensionen nur mit Unterstützung eines bestimmten Tensidanteils möglich sein sollte, kann die Filmpräparation damit trotzdem durchgeführt und die Nanoröhren in PBI eingebettet werden. Hier stellt sich dann die Frage, ob die PBI-Konzentration in Anwesenheit einer bestimmten Tensid-Restmenge beliebig groß werden darf. Falls dies zutrifft, ist es wahrscheinlich auch möglich einzelne Nanoröhren in flüssigkristalline PBI-Phasen mit PBI-Konzentrationen im Bereich von ca. 25-30 m% einzulagern.^[103] Im Falle einer Stabilisierung von PBI-Lösungen mit anionischen Tensiden durch Verwendung eines Puffers (vergl. Kap. 5.1.3), könnten für die Filmpräparationen auch Tenside wie SDS, SC oder DOC getestet werden.

Beim Umgang mit CTAB-Nanorohrsuspensionen ist außerdem noch zu beachten, dass die Krafft-Temperatur des Tensids bei 25 °C liegt (siehe Kap. 2.2.1.1, Abb. 2.21).^[160] Werden die Proben unterhalb dieser Temperatur gelagert, behalten sie ihre Stabilität nur für wenige Tage. Absorptionsspektren der für die Mischexperimente verwendeten, 1 m%igen CTAB-Nanorohrsuspension (Lagerung bei 22-23 °C) zeigten nur Tage nach diesen Messungen bei Verdünnung mit CTAB-Lösung eine deutliche Rotverschiebung. Dies macht deutlich, dass sich die Probe in diesem Zeitraum schon verändert hatte. Dementsprechend muss auch die Dialyse bei einer Temperatur von mindestens 25 °C durchgeführt werden.

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass Nanorohrproben, suspendiert mit SDS, beim Zusammengeben mit dem kationischen Perylenbisimid 7 sehr instabil werden. Hohe Nanorohr- und SDS-Konzentrationen verzögern allerdings den beobachteten Flokkulationsprozess und die Suspensionen können trotz der beim Zusammengeben auftretenden Trübung und Streueffekten in den Absorptionsspektren mehrere Stunden bis zu Tage stabil bleiben.

Ungeachtet dieser nur wenig stabilen PBI-Nanorohrsuspensionen konnten Filme mit den durch den Kaffering-Effekt verursachten Streifenmustern erhalten werden. Auf den REM-Bildern ist zudem zu sehen, dass die Nanoröhren dabei in das PBI eingebettet werden. Allerdings sind die Streifen selbst, sowie die Abstände zwischen den Streifen noch sehr unregelmäßig und die Röhren innerhalb des PBIs auch noch nicht ausgerichtet. Dies kann möglicherweise durch Veränderungen der Tensid-, PBI- oder Röhrenkonzentration verbessert werden. Da der Verdunstungsprozess zudem von Temperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflusst wird, können also insgesamt fünf Parameter bei der Filmherstellung variiert werden.^[121]

Die Stabilität der PBI-Nanorohrsuspensionen konnte durch Austausch von SDS gegen das kationische CTAB erheblich verbessert werden. Vermutlich ist also die geringe Stabilität mit

SDS auf dessen negative Ladung zurückzuführen. Bei der Dialyse von SDS gegen CTAB ist zu beachten, dass die Suspensionen sehr instabil werden, wenn das Tensid zur Hälfte ausgetauscht worden ist (nach ca. 1.5 Stunden). Die Probe sollte also in dieser Zeit auf keinen Fall bewegt werden (z.B. Wechsel des Dialysemediums). Beim Umgang mit CTAB ist außerdem darauf zu achten, dass die Krafft-Temperatur bei 25 °C liegt und CTAB-Nanorohrsuspensionen deshalb unterhalb dieser Temperatur eine geringere Stabilität aufweisen.

Ein weiterer möglicher Grund für die geringe Stabilität der PBI-Suspensionen mit SDS könnte die Rückreaktion zur wasserunlöslichen, unprotonierten Form des PBIs sein. Falls dies zutrifft, könnten durch Einsatz eines Puffers im sauren pH-Bereich auch mit Tensiden wie SDS, SC oder DOC stabile Suspensionen erhalten und bei der Filmpräparation eingesetzt werden. Dabei stellt sich allerdings dann die Frage, welchen Einfluss dieser Puffer möglicherweise auf die Bildung des Streifenmusters hat. Aber auch wenn ein Puffer das System nicht stabilisiert, könnten immer noch andere kationische Tenside bei der Filmherstellung getestet werden.

Die Mischexperimente von CTAB-Nanorohrsuspensionen mit Lösungen aus verschiedenen CTAB:PBI-Verhältnissen zeigten, dass das PBI wahrscheinlich nicht in der Lage ist die Nanoröhren ohne Tensidbeimischung zu stabilisieren. Dies könnte an einem zu geringen Abstand der Ladungen vom Perylenkern oder der geringen Anzahl der Ladungen des PBIs liegen. Eine andere Möglichkeit ist, dass das aggregierte PBI nur schwer aufgetrennt werden kann und demzufolge zu wenig Monomere für die Adsorption auf den Röhren zur Verfügung stehen. Hier könnten andere Säuren wie z.B. *para*-Toluolsulfonsäure getestet werden, welche vielleicht zu einer weniger starken Aggregation der Moleküle führen. Eine weitere interessante Frage ist, ob die Einbettung einzelner Nanoröhren in die flüssigkristalline Phase des PBIs möglich ist, wenn zur Stabilisierung noch eine bestimmte Tensidmenge mit hinzugemischt wird.

6 Präparation nanorohrhaltiger Gelfilme

Wie schon im vorherigen Kapitel diskutiert, ist die Dispergierung und Auftrennung von Nanoröhren nach Durchmesser und Chiralität von entscheidender Bedeutung für viele Anwendungsmöglichkeiten von Kohlenstoffnanoröhren. Nach dieser Selektierung liegen die aufgetrennten SWNTs in flüssigen Suspensionen vor. Für manche möglichen Anwendungen wie etwa Feldemitter-Bildschirme, Kompositmaterialien oder Biosensoren ist es jedoch notwendig die Nanoröhren in eine Matrix aus anderen Materialien wie beispielsweise Polymer- oder Gelfilme einzubetten.^[2] Die Herstellung solcher Proben ist also für die Erforschung der Nanorohreigenschaften in Matrixumgebungen von Bedeutung. Des Weiteren sind die flüssigen Suspensionen je nach verwendetem Dispergierungsmittel auch nicht für eine unbegrenzt lange Zeit stabil, sodass meist nach einigen Wochen Aggregationseffekte in den Proben beobachtet werden können. Sind die Röhren jedoch in eine Matrix eingebettet, verändert sich der Aggregationsgrad der Röhren auch über einen längeren Zeitraum hinweg nicht mehr. So kann dieselbe Probe auch noch nach Wochen für weitere Messungen verwendet werden, ohne eine starke Veränderung der Probe und somit den Verlust der Vergleichbarkeit der Daten befürchten zu müssen. Außerdem können manche Experimente, wie beispielsweise Tieftemperaturmessungen im Vakuum, nur mit in einer Matrix eingebetteten Röhren überhaupt durchgeführt werden.

6.1 Aufgabenstellung

Das Präparationsziel dieses Teilprojektes war die Herstellung von Gelfilmen mit eingebetteten (6,5)-SWNTs. Hierbei traten einige Probleme wie inhomogene oder instabile Filme, ungleichmäßige Filmdicke und Aggregationseffekte während der Präparation auf. Des Weiteren sollten Gelfilme mit einem Gemisch aus (6,5)- und (6,4)-Röhren hergestellt werden, welche zum einen als Einzelröhren und zum anderen in aggregierter Form in das Gel eingebettet sein sollten. Dabei trat das Problem auf, dass das CoMoCAT-Material nur einen sehr geringen Anteil an (6,4)-Röhren enthält und die Ausgangssuspensionen dementsprechend für eine ausreichend hohe Röhrenkonzentration in den Gelfilmen aufkonzentriert werden mussten. Die verwendeten DGU-Fraktionen, sowie die damit hergestellten Gelfilme, wurden mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie untersucht.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Im nun folgenden Diskussionskapitel wird zunächst die Herstellung von (6,5)-Gelfilmen erläutert. Bei der darauffolgenden Präparation der (6,5)/(6,4)-Filme wird zuerst die dafür notwendige Entfernung von Iodixanol durch Dialyse und erst danach die Aufkonzentration dieser dialysierten Proben mit anschließender Gelfilmherstellung erklärt.

6.2.1 Herstellung von (6,5)-Gelfilmen

Für die Einbettung von (6,5)-Nanoröhren wurde zunächst ein Gel aus dem Polysaccharid Agarose verwendet. Hierzu wurden 1-3 m% Agarose durch Erhitzen in Wasser gelöst, 30 μL dieser Lösung mit 30 μL einer zuvor durch DGU chiralitätsaufgetrennten Nanorohrsuspension vermischt und auf ein Deckglas getropft.

Bei dieser Vorgehensweise traten mehrere Probleme auf. Die Filme bekamen nach dem Trocknen Risse und zeigten zudem nur eine geringe Haftung an der Glasoberfläche. Dies konnte durch Verringerung der Konzentration des in der Nanorohrsuspension durch die DGU vorhandenen Iodixanols verhindert werden. Hierzu wurden 30 μL der Suspension mit 2 m%iger SC-Lösung auf ein Endvolumen von 150 μL verdünnt und mit der in Kapitel 3.4.1.5 beschriebenen Zentrifugenfiltration wieder auf 30 μL aufkonzentriert. Dieser Vorgang wurde noch ein weiteres Mal wiederholt, sodass die anfänglich vorhandene Iodixanolkonzentration um den Faktor 25 verringert werden konnte. Diese Verdünnung war ausreichend, um stabile Gelfilme zu erhalten.

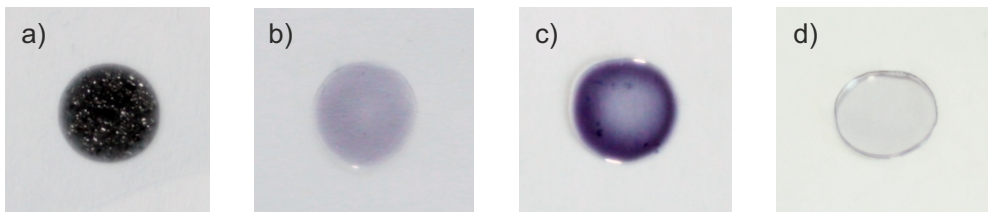


Abb. 6.1: Gelfilme mit eingebetteten Nanoröhren; a) inhomogener Agarosegelfilm; b) homogener Gelatinegelfilm; c) ungleichmäßige Verteilung der Nanorohrkonzentration in einem Gelatinegelfilm; d) Gelfilm mit gleichmäßiger Schichtdicke durch Verwendung einer Silikonform bei der Präparation.

Das zweite Problem neben der geringen Stabilität war die schlechte Homogenität der Agarosegelfilme (siehe Abb. 6.1 a). Das Agarosegel begann nach dem Zusammengeben mit der Nanorohrsuspension schon bei geringer Abkühlung fest zu werden, noch bevor die beiden Flüssigkeiten richtig vermischt waren. Das Resultat war die in der Abbildung gezeigte, ungleichmäßige Oberfläche, welche keine Lasermessungen zulässt. Deshalb wurde die verwendete Agarose durch Gelatine, ein tierisches Protein, ersetzt. Für die Gelfilmpräparation wurden 20 μL einer 15 m%igen Gelatinelösung verwendet, während das Probenvolumen (30 μL) und

die Filtration zur Iodixanolentfernung bei der CNT-Suspension unverändert blieb. Um eine zu schnelle Abkühlung zu verhindern, wurden beide Flüssigkeiten in einem auf ca. 70 °C vorgeheizten Probengläschen vermischt. Abbildung 6.1 b zeigt einen auf diese Weise hergestellten, homogenen Gelatinegelfilm.

Die Erhöhung der Nanorohrkonzentration (siehe Abb. 6.1 c) macht ein weiteres Problem der beschriebenen Präparation deutlich, nämlich dass die Röhrenkonzentration bzw. die Filmdicke nicht konstant sind (in der Mitte ca. 60 μm und außen ca. 75 μm). Beim Trocknen sammelt sich offenbar eine größere Röhrenmenge am Rand des Films, sodass die optische Dichte zur Mitte hin sichtbar geringer wird. Deshalb wurden die Filme mit der in Kapitel 3.4.1.8 beschriebenen Methode mit Hilfe einer Silikonform hergestellt (siehe Abb. 3.10). Sie haben dadurch einen konstanten Durchmesser von 8 mm und zeigen bei gleichbleibendem Probenvolumen eine über die gesamte Fläche viel gleichmäßigere Dicke (ca. 60 μm ; siehe Abb. 6.1 d).

Schließlich traten während der Iodixanolentfernung durch Zentrifugfiltration noch Probleme in Form von Röhrenaggregationen im Zentrifugenfilter auf. Es stellte sich heraus, dass die verwendeten, chiralitätsaufgetrennten Nanorohrsuspensionen 2-3 Wochen nach der Präparation nicht mehr die nötige Stabilität für diese Art der Aufreinigung aufweisen. Während ältere Proben spätestens beim zweiten Filtrationsdurchgang aggregierten, zeigten frische Proben unter den gleichen Bedingungen keinerlei Beeinflussung. Auch das für die Aufreinigung verwendete Tensid spielt für die Stabilität eine Rolle. Obgleich Proben mit der 2 m%igen SC-Lösung eine hohe Stabilität zeigten, war die Wahrscheinlichkeit einer Aggregation mit dem im Dichtegradienten verwendeten Tensidgemisch aus 1.5 m% SC/SDS erheblich größer.

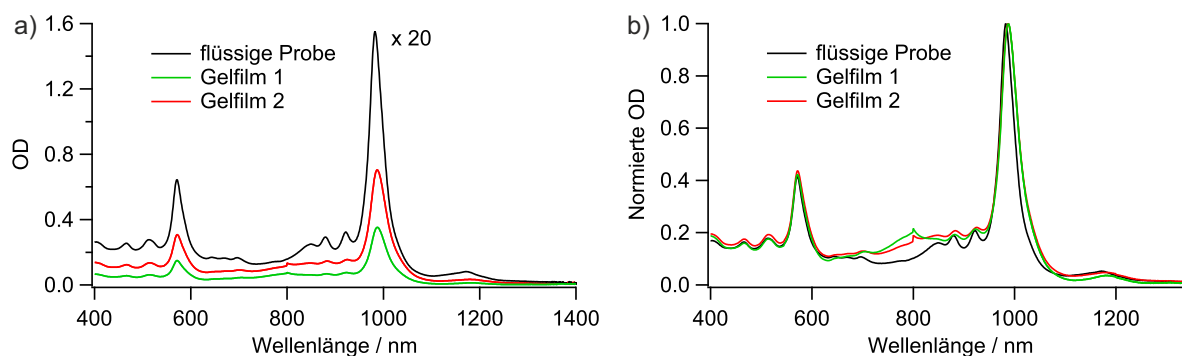


Abb. 6.2: a) Vergleich der Absorptionsspektren von in Gelatinegel eingebetteten Nanoröhren und einer flüssigen Nanorohrsuspension; für Gelfilm 2 wurde ein doppelt so großes Volumen derselben Nanorohrsuspension wie für Gelfilm 1 verwendet; b) normierte Spektren zum Vergleich von Signalbreite und Signalposition.

Dank der hohen Konzentrationen an (6,5)-Röhren in den durch DGU chiralitätsaufgetrennten Suspensionen konnten auch in den Gelfilmen relativ hohe optische Dichten erreicht werden. Abbildung 6.2 a) zeigt den Vergleich zwischen den Absorptionsspektren einer flüssigen Nanorohrsuspension (Schichtdicke 1 cm) und zwei damit hergestellten Gelfilmen (Schichtdicke

entspricht der Filmdicke, also ca. $60 \mu\text{m}$). Die flüssige Probe wurde zwar vor der Filtration gemessen, musste aber für die Messung um den Faktor 20 mit 2 m%iger SC-Lösung verdünnt werden. Dadurch war der Einfluss des im Dichtegradienten vorliegenden Tensidgemisches vernachlässigbar gering und die beobachtete Position des (6,5)-S₁-Maximums entspricht der der filtrierten Probe.

Film 1 (OD 0.34) wurde, wie oben beschrieben, mit $30 \mu\text{L}$ Nanorohrsuspension (OD 31) hergestellt und zeigt eine ca. 90 Mal niedrigere optische Dichte im Vergleich zur Suspension (unter anderem auch bedingt durch die unterschiedlichen Schichtdicken). Ähnliche Verhältnisse wurden bei allen auf diese Weise hergestellten Gelfilmen festgestellt, sodass für eine bestimmte optische Dichte in einem Film die dafür bei Herstellung nötige optische Dichte in der Nanorohrsuspension recht genau abgeschätzt werden kann.

Bei der Herstellung des zweiten Gelfilms wurden $60 \mu\text{L}$ der gleichen Ausgangssuspension durch Filtration auf $30 \mu\text{L}$ aufkonzentriert. Die optische Dichte ist demnach auch doppelt so hoch wie bei Film 1 (OD 0.68). Da die normierten Absorptionsspektren der beiden Gelfilme (siehe Abb. 6.2 b) identische (6,5)-S₁-Signale zeigen, lässt dies darauf schließen, dass die verwendete Aufkonzentration keinerlei Aggregationseffekte im Vergleich zum ersten Film verursacht und demzufolge die Verwendung von sehr hohen Nanorohrkonzentrationen ohne Probleme möglich sein sollte. Ein Vergleich mit dem Maximum der Ausgangssuspension zeigt, dass die beiden Gelfilme eine Rotverschiebung (ca. 5-6 nm) sowie eine Signalverbreiterung (ca. 7-8 nm) aufweisen. Diese tritt aber bei allen Gelfilmen unabhängig von der Nanorohrkonzentration auf, sodass davon ausgegangen werden kann, dass dieser Unterschied durch die Umgebungsänderung im Gelfilm und nicht durch Aggregation verursacht wird. Treten sichtbare Aggregationseffekte, beispielsweise bei der Filtration, auf, kann im damit hergestellten Gelfilm eine noch stärkere Rotverschiebung bzw. Signalverbreiterung als bei den beiden gezeigten Spektren beobachtet werden.

Gelfilm 1 wurde im Rahmen einer Kooperation mit der Gruppe von Prof. Guglielmo Lanzani an der Universität Mailand mit transienten Absorptionmessungen untersucht. Dabei wurde die Bildung von photoinduzierten, eingeschlossenen Ladungsträgern festgestellt. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass 1-2 % der absorbierten Photonen langlebige Ladungen erzeugen. Diese können mindestens über einen Zeitraum von 100 ps nicht zu Singulett- oder Triplett-Exzitonen rekombinieren. Genaueres soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Detailliertere Informationen können der entsprechenden Veröffentlichung entnommen werden.^[161]

Die Beobachtung von Effekten wie photoinduzierten Ladungsträgern bei Anregung von Kohlenstoffnanoröhren setzt im Allgemeinen eine entsprechend hohe Qualität der verwendeten Probe voraus. Die Messungen zeigen, dass die Gelfilme diese Voraussetzungen erfüllen können.^[161]

6.2.2 Herstellung von (6,5)/(6,4)-Gelfilmen

Für die Präparation von Gelfilmen mit Gemischen aus (6,5)- und (6,4)-Röhren wurden ebenfalls die entsprechenden Proben der durch DGU chiral aufgetrennten Nanoröhren verwendet (siehe Fraktion 1 aus Abb. 3.5; beste Mischfraktion aus (6,5)- und (6,4)-Röhren). Die PLE-Karte in Abbildung 6.3 a) zeigt die Röhrensignale einer CoMoCAT-Rohmaterialsuspension. Der Vergleich der Signalintensitäten zwischen (6,5)- und (6,4)-Röhre (Abschnitt b) macht deutlich, dass letztere in der Suspension nur mit einem sehr geringen Anteil vorhanden ist. Dementsprechend zeigt auch die verwendete Mischfraktion im Vergleich zu den (6,5)-Proben eine sehr viel niedrigere optische Dichte (OD nur ca. 0.4-0.6 für beide Röhrenarten), weshalb sich die Gelfilmpäparation als weit zeitaufwändiger und komplizierter herausstellte. Bei Verwendung von 30 μL einer Ausgangssuspension mit einer OD von 0.4 hat der damit hergestellte Gelfilm beispielsweise nur eine OD von ca. 0.004. Deshalb wurde versucht neun entsprechende DGU-Fractionen mit einem Volumen von über einem Milliliter in einem Zentrifugenfilter auf das benötigte Volumen von 30 μL aufzukonzentrieren. Dabei kam es allerdings nach einigen Zentrifugationen zur Bildung von Aggregaten, welche sich von der Innenseite des Filters ablösten und so in die Suspension gelangten. Durch eine Filtration konnte also weder die nötige Endkonzentration erreicht noch das Iodixanol aus der Probe entfernt werden.

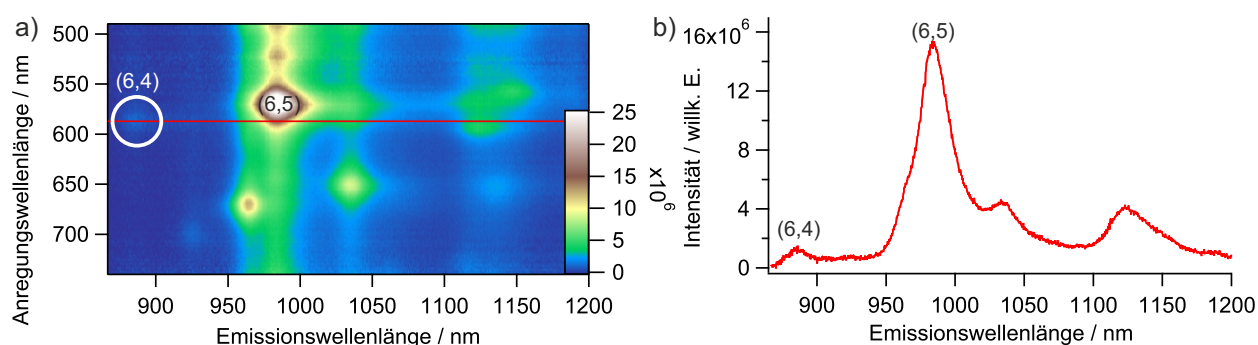


Abb. 6.3: a) PLE-Karte einer CoMoCAT-Rohmaterialsuspension. Der weiße Kreis kennzeichnet das Signal der (6,4)-Röhre. Die Position des in Abschnitt b) dargestellten Emissionsspektrums wird auf der PLE-Karte durch die rote Linie markiert.

6.2.2.1 Entfernung von Iodixanol durch Dialyse

Die Dialyse ist eine alternative Methode zur Entfernung von Iodixanol aus einer Nanoröhrenprobe. Ähnlich wie bei dem verwendeten Filter (Porengröße 100 kD) muss allerdings auch hier auf die passende Porengröße geachtet werden. Das Iodixanol ist mit einer Molekülmasse von 1550.191 Da wesentlich größer als die verwendeten Tenside (vergl. Abb. 3.4 und Abb. 2.19). Es soll in möglichst kurzer Zeit mit einem möglichst geringen Verlust an Nanoröhren entfernt werden.

Ein Test mit dem vorhandenen Dialyseschlauch (3.5 kD) ergab, dass dieser aufgrund der niedrigen Porengröße ungeeignet ist, um das Iodixanol effektiv aus der Probe entfernen. Die Verdünnung des Iodixanols musste also geringer sein als diejenige, welche durch die Zentrifugfiltration (Faktor 25 bei zwei Durchgängen) erreicht werden konnte. Deshalb wurden durch die in Kapitel 3.4.1.4 beschriebenen Float-A-Lyzer-Modelle (50 kD bzw. 100 kD; siehe Abb. 3.6 b) zwei weit größere Porengrößen auf die beiden Parameter Effizienz der Iodixanolentfernung und Verlust an Nanoröhren untersucht. Der 3.5 kD Dialyseschlauch wurde als Bezug ebenfalls getestet.

Da Iodixanol zwischen 200 und 400 nm eine sehr starke Lichtabsorption zeigt, kommt bei ausreichend hohen Konzentrationen kein Licht mehr am Detektors an. Der dadurch beobachtete starke Anstieg des Absorptionssignals zeigt mit zunehmender Verdünnung eine Blauverschiebung. Wird also die Wellenlänge, bei der der Signalanstieg auftritt, in Zusammenhang gebracht mit der dabei jeweils vorliegenden Iodixanolkonzentration, kann dadurch der Verlauf der oben beschriebenen Verdünnungsexperimente verfolgt und die jeweils in einer Probe vorhandene Iodixanolkonzentration abgeschätzt werden. Hierzu wurde eine Verdünnungsreihe mit Optiprep durchgeführt und bei jedem Verdünnungsschritt ein Absorptionsspektrum gemessen. Abbildung 6.4 zeigt das Ergebnis des Experiments. Die Verdünnung über mehr als vier Größenordnungen ermöglicht die Abschätzung der Iodixanolkonzentration in einem großen Konzentrationsbereich von 60 % (w/V) (unverdünnt; Spektrum ganz rechts in der Abbildung) bis unterhalb von 0.01 % (w/V).

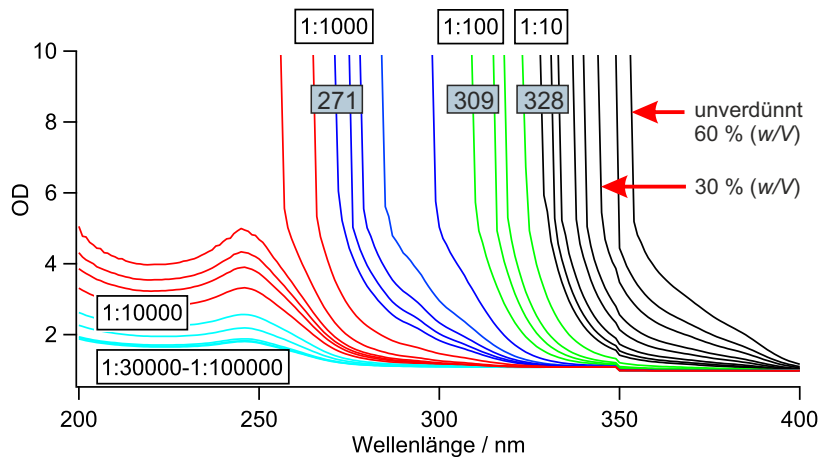


Abb. 6.4: Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren von Iodixanol. Mit zunehmender Verdünnung ist eine Blauverschiebung des stark ansteigenden Absorptionssignals erkennbar. Eine Farbe des Graphen steht jeweils für eine Verdünnung um eine Zehnerpotenz. Das linke schwarze Spektrum (Anstieg bei 328 nm) zeigt also eine Verdünnung der Ausgangslösung um den Faktor 10, das linke grüne Spektrum (309 nm) um den Faktor 100 und das linke blaue Spektrum (271 nm) um den Faktor 1000 an. Erst bei einer Verdünnung zwischen 4000 und 6000 steigen die Spektren nicht mehr an.

Für die drei Dialyseexperimente wurden 280 μL einer (6,5)-angereicherten Nanorohrsuspension (Tensidgemisch der DGU) mit 3 mL 30 m%iger Iodixanol-Lösung vermischt. Das Dialysevolumen war jeweils 1 mL. Als Dialysemedium wurde bei den beiden Float-A-Lyzer-Schläuchen 70 mL und beim 3.5 kD Schlauch 50 mL einer 0.5 m%igen DOC-Lösung verwendet. Ein Austausch des Mediums erfolgte nach je 3, 6 und 9 h, beendet wurde das Experiment nach 28.5 h (geringe Abweichung dieser Zeiten beim 3.5 kD Vergleichsexperiment; vergl. Abb. 6.5). Gleichzeitig wurde zur Bestimmung der Iodixanol- bzw. Nanorohrkonzentrationen bei jedem Austausch jeweils ein Absorptionsspektrum der Probe und des ausgetauschten Dialysemediums gemessen (3.5 kD Vergleichsprobe konnte nur am Ende gemessen werden).

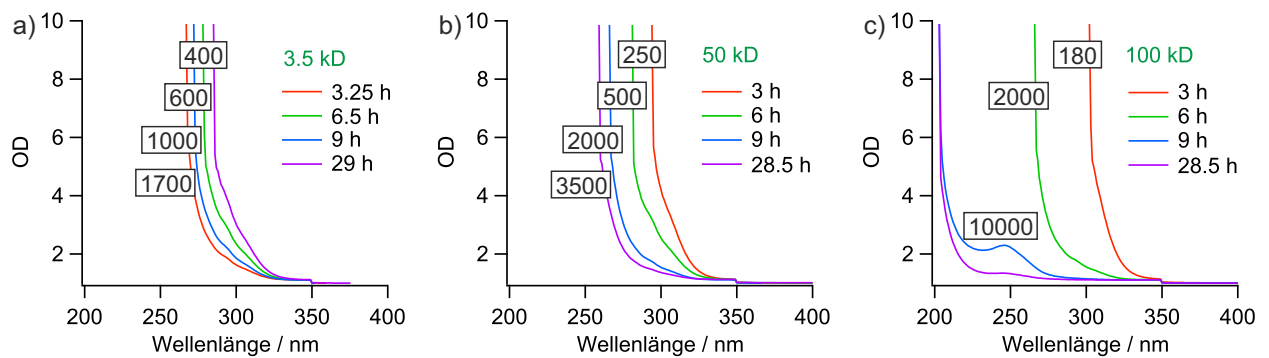


Abb. 6.5: Effizienzvergleich der Entfernung von Iodixanol aus einer Nanorohrprobe. Absorptionsspektren der Dialysemedien des a) 3.5 kD, b) 50 kD und c) 100 kD Dialyseschlauches. Die Zahlen geben die Iodixanolverdünnungsfaktoren im Vergleich zur unverdünnten Lösung (60 % (w/V)) an.

Abbildung 6.5 zeigt die Absorptionsspektren der ausgetauschten Dialysemedien. Die Zahlen geben die durch die jeweilige Sättigungswellenlänge ermittelten Iodixanolverdünnungsfaktoren im Vergleich zur unverdünnten Lösung (60 % (w/V)) an. Die gemessenen Iodixanolkonzentrationen liegen also beim 3.5 kD Schlauch in den ersten 9 h (Faktoren zwischen 600 und 1700) zwischen 0.04-0.10 % (w/V). Bei der letzten Messung konnte die höchste Konzentration gemessen werden (0.15 % (w/V)), was zeigt, dass der Iodixanolaustausch sehr langsam abläuft und nach 3 h längst noch kein Konzentrationsausgleich zwischen Medium und Probe erreicht wird.

Die Konzentrationen liegen beim 50 kD Schlauch zwischen 0.24 % (w/V) am Anfang und 0.02 % (w/V) am Ende des Experiments. Es wird also schon in den ersten Stunden deutlich mehr Iodixanol aus der Probe entfernt, zumal das Volumen des Dialysemediums hier auch noch 20 mL größer ist als beim 3.5 kD Vergleichsexperiment. Gegen Ende wird dadurch die gemessene Restkonzentration immer geringer.

Der 100 kD Schlauch zeigt wie erwartet die beste Effizienz. Nach 3 h liegt der gemessene Wert bei 0.33 % (w/V), während bei der letzten Messung keine messbare Restkonzentration mehr vorhanden ist. Der beobachtete Anstieg bei den beiden letzten Spektren kommt vom

DOC, welches bei der Konzentrationsreihe von Abbildung 6.4 nicht vorhanden war.

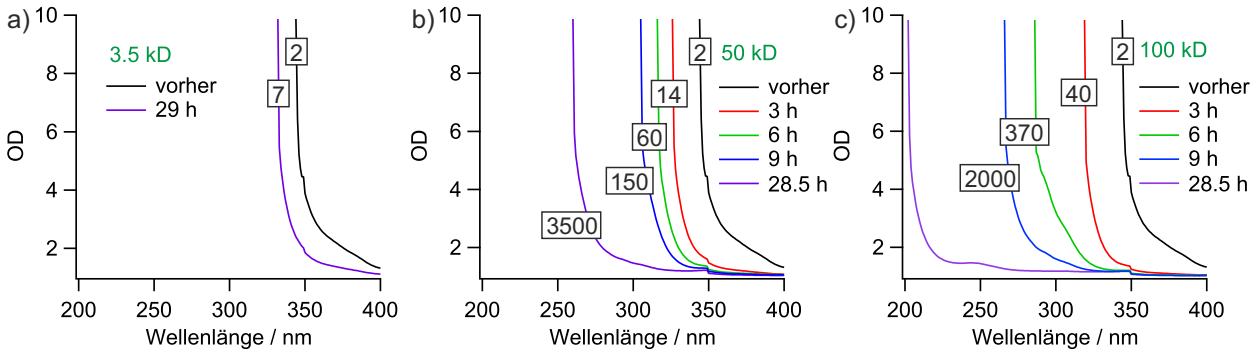


Abb. 6.6: Effizienzvergleich der Entfernung von Iodixanol aus einer Nanorohrprobe. Absorptionsspektren der Probe des a) 3.5 kD, b) 50 kD und c) 100 kD Dialyseschlauches im Bereich zwischen 200 und 400 nm. Die Zahlen geben die Iodixanolverdünnungsfaktoren im Vergleich zur unverdünnten Lösung (60 % (w/V)) an.

Abbildung 6.6 zeigt die Absorptionsspektren der CNT-Proben vor, während und nach der Dialyse im Messbereich von 200 bis 400 nm. Bei der 3.5 kD-Probe konnte die 30 m%ige Ausgangslösung nach 29 h Dialyse auf 8.57 % (w/V) verdünnt werden, was einem Verdünnungsfaktor von 3.5 entspricht. Die Iodixanolentfernung ist also im Vergleich zur Zentrifugenfiltration mit diesem Schlauch deutlich weniger effizient.

Die 50 kD-Probe zeigt schon nach 3 h eine nur noch halb so große Iodixanolkonzentration (4.29 % (w/V)) wie die 3.5 kD-Probe nach 29 h. Nach 28.5 h konnte die Konzentration auf ca. 0.02 % (w/V) verringert werden, was einem Verdünnungsfaktor von 1500 entspricht. Dies ist also bei weitem ausreichend, um stabile Gelfilme zu erhalten. Durch einen weiteren Austausch des Dialysemediums hätte die Iodixanolkonzentration sogar unter den durch die Absorption messbaren Bereich verringert werden können.

Bei der 100 kD-Probe ist genau dies der Fall. Nach 28.5 h bleibt in der Probe keine messbare Konzentration mehr zurück, was die Effizienzvorteile gegenüber dem 50 kD-Schlauch nochmals bestätigt.

Der Verlust an Nanoröhren während der Dialyse kann durch die (6,5)-S₁-Signale der Absorptionsspektren verglichen werden (siehe Abb. 6.7). Die Volumenzunahmen während der Dialyse wurden hierbei jedoch noch nicht berücksichtigt bzw. konnten nur für die erste und letzte Messung überhaupt bestimmt werden. Während der Dialyse war eine Volumenbestimmung nicht möglich.

Das Absorptionsspektrum vor der Dialyse zeigt eine OD von 1.30 (siehe Abb. 6.7 a), während die 3.5 kD-Probe nach 29 h noch eine OD von 0.56 aufweist. Wird die Volumenzunahme auf ein Endvolumen von 1.27 mL berücksichtigt, ergibt sich ein recht hoher Röhrenverlust von 45.4 %. Ein Vergleich der Positionen der (6,5)-S₁-Maxima zeigt die erwartete, durch den Tensidaustausch verursachte, Blauverschiebung. Bei den beiden anderen Schläuchen ist der

Tensidaustausch bereits nach 3 h beendet, da bei allen weiteren Messungen keine weiteren Verschiebungen der Signale mehr beobachtet werden.

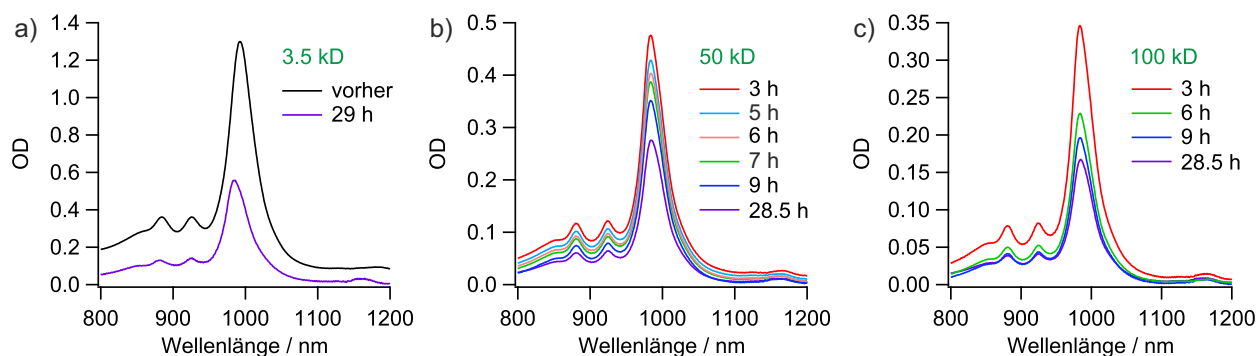


Abb. 6.7: Effizienzvergleich der Entfernung von Iodixanol aus einer Nanorohrprobe. Absorptionsspektren der Probe des a) 3.5 kD, b) 50 kD und c) 100 kD Dialyseschlauches im Bereich zwischen 800 und 1200 nm. Bei den hier angegebenen optischen Dichten wurde die durch Verdünnung während der Dialyse verursachte Verringerung der Röhrenkonzentrationen noch nicht berücksichtigt. Um die 50 und 100 kD-Spektren besser untereinander vergleichen zu können, ist das Anfangsspektrum nur in Teil a) aufgetragen. Die in Teil b) aufgetragenen Spektren bei 5 und 7 h stammen von Probensuspension außerhalb des Schlauches. Diese trat während der Dialyse über den Schraubverschluss des 50-kD-Schlauches aus.

Beim 50 kD-Experiment kann bei jeder Messung nach 3, 6 und 9 h eine Verringerung der optischen Dichte beobachtet werden. Nach 28.5 h liegt sie bei 0.28. Wird erneut das Endvolumen, in diesem Fall 2.1 mL, berücksichtigt, ergibt sich ein noch höherer Röhrenverlust von 54.6 %. Allerdings trat über den gesamten Zeitraum der Dialyse Probensuspension durch den Schraubverschluss des Float-A-Lyzer-Schlauches aus. Dieser Überstand wurde nach 5 und 7 h vermessen und zeigt jeweils eine OD von ca. 0.4 (siehe Abb. 6.7 b). Da das genaue Volumen der ausgetretenen Probe unbekannt ist, kann der genaue Röhrenverlust zwar nicht berechnet werden, er sollte aber deutlich unterhalb von 54.6 % liegen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass der 50 kD-Schlauch für Nanoröhren ähnlich gut bzw. nicht wesentlich schlechter geeignet ist als der 3.5 kD-Schlauch.

Die 100 kD-Probe zeigt ebenfalls eine stetige Verringerung der Röhrenkonzentration. Die OD liegt nach 28.5 h nur noch bei 0.17. Da bei dieser Probe nahezu keine Vergrößerung des Probenvolumens festzustellen war (Endvolumen 1.1 mL) und zudem auch keine Probe durch den Schraubverschluss austrat, ergibt sich daraus ein erheblicher Röhrenverlust von 85.4 %. Diese Porengröße ist also für Nanoröhren vollkommen ungeeignet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der 50 kD-Dialyseschlauch der bei weitem beste Kompromiss zwischen möglichst effektiver Entfernung des Iodixanols und möglichst geringem Verlust an Nanoröhren darstellt.

6.2.2.2 Aufkonzentration dialysierter Proben und Gelfilmherstellung

Nach der erfolgreichen Entfernung von Iodixanol mussten die gemischten Proben aus der DGU noch aufkonzentriert werden. Da eine Filtration großer Volumina zur Aggregation führt, blieb nur das Einengen der Suspension durch teilweises Verdampfen des Wassers. Der Vorgang konnte allerdings nicht durch einen Unterdruck beschleunigt werden, weil dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Siedeverzug auftritt. Deshalb wurde die Suspension mit Hilfe eines ca. 60 °C heißen Wasserbads unter Atmosphärendruck eingengt. Der Nachteil dieses Vorgehens ist, dass die Röhren ab einer bestimmten Konzentration ebenfalls anfangen zu aggregieren. Dies kann zwar durch Absorptionsmessungen nachgewiesen werden, die Herstellung eines aggregatfreien Gelfilms ist dann aber natürlich nicht mehr möglich. Deshalb blieb nur die Option, ab einem bestimmten Restprobenvolumen mit der immer dunkler werdenden bzw. immer konzentrierteren Probe in regelmäßigen Abständen Gelfilme zu gießen und die Konzentration und den Aggregationsgrad nach dem Trocknen zu bestimmen.

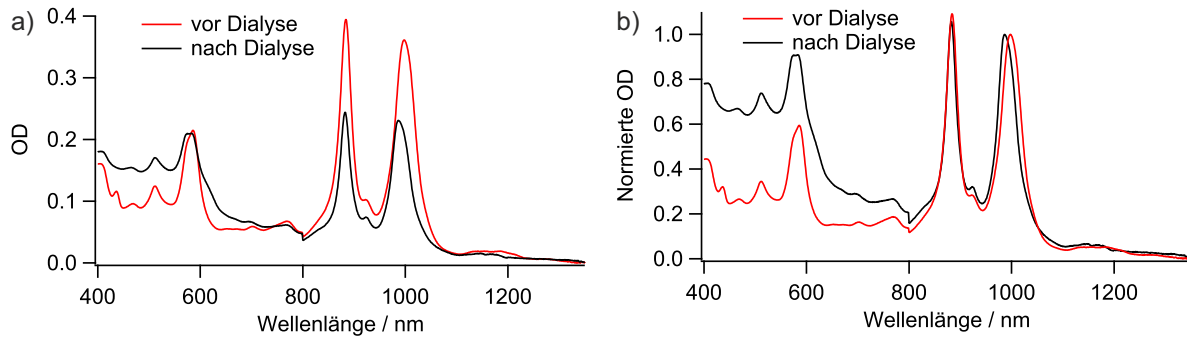


Abb. 6.8: a) Absorptionsspektren eines Nanorohrgemisches aus (6,4)- und (6,5)-Röhren vor und nach der Dialyse; b) auf das (6,5)-S₁-Signal normierte Spektren des Röhrengemisches.

Für die Herstellung der (6,5)/(6,4)-Gelfilme wurden vor der Dialyse 17 Fraktionen einer DGU vereinigt (siehe Abb 6.8 a; ca. 2.4 mL; OD (6,5)-S₁ 0.36). Die Dialyse wurde mit 0.1 m%iger DOC-Lösung in einem Zeitraum von 29 h durchgeführt (viermaliger Austausch des Dialysemediums; Endvolumen 2.5 mL; OD (6,5)-S₁ 0.23; Röhrenverlust 33.3 %). Der geringe Verlust an Nanoröhren bestätigt, dass der jetzt verwendete 50 kD-Schlauch gut für Nanoröhren geeignet ist. Die Verwendung der niedrigen DOC-Konzentration hat den Hintergrund, dass diese bei der folgenden Einengung der Suspension zusammen mit der Nanorohrkonzentration ansteigt und eine sehr hohe Tensidkonzentration möglicherweise eine Aggregation begünstigt. Ein weiterer Aspekt ist, dass bei dem vorliegenden Röhrengemisch die Gesamtröhrenkonzentration bei gleicher optischer Dichte doppelt so hoch ist wie bei einer (6,5)-Probe (vorausgesetzt (6,4)- und (6,5)-Röhre haben einen ähnlichen Absorptionsquerschnitt). Dies sollte demnach auch eine Aggregation begünstigen bzw. eine Aggregation beginnt vermutlich schon bei einer entsprechend niedrigeren OD. Zudem zeigt das breite

(6,5)-S₁-Signal, dass, wie in Kapitel 3.4.1.3 schon diskutiert, die links- und rechtsdrehende (6,5)-Röhre in der Probe vorhanden sein sollte, was die Gesamtröhrenkonzentration nochmals erhöht.

Bei Betrachtung des Absorptionsspektrums nach der Dialyse aus Abbildung 6.8 a), fällt links der starke Untergrundanstieg auf, wie er normalerweise bei aggregierten Röhren beobachtet wird. In diesem Fall ist der Anstieg aber wahrscheinlich auf einen Messfehler des Absorptionsspektrometers zurückzuführen. Werden beide Spektren vor und nach der Dialyse normiert (siehe Abb. 6.8 b), werden keine für eine Aggregation typische Verbreiterung und Rotverschiebung des (6,5)-S₁-Signals, sondern nur die durch den Austausch des Tensids verursachte Blauverschiebung beobachtet. Auffällig ist außerdem, dass das (6,4)-S₁-Signal durch den Tensidaustausch nahezu unbeeinflusst bleibt.

Die Suspension aus Abbildung 6.8 wurde auf die beschriebene Weise aufkonzentriert und ab einem Restprobenvolumen von einigen hundert Mikrolitern drei Gelatinegefilme im Abstand von jeweils 3-4 Minuten hergestellt.

Abbildung 6.9 a) zeigt die Absorptionsspektren der drei Gelfilme mit optischen Dichten von 0.030, 0.043 und 0.051 bezogen auf das (6,5)-S₁-Signal. Damit konnten zwar noch nicht die optischen Dichten der (6,5)-Gelfilme erreicht werden, die Ergebnisse übersteigen jedoch schon deutlich die durch die Erfahrungswerte abgeschätzte Konzentration (ca. OD 0.003 im Gelfilm für 30 μ L der Ausgangssuspension mit der OD von 0.23). Die optischen Dichten konnten also durch das Einengen der Suspension teilweise um mehr als eine Größenordnung erhöht werden.

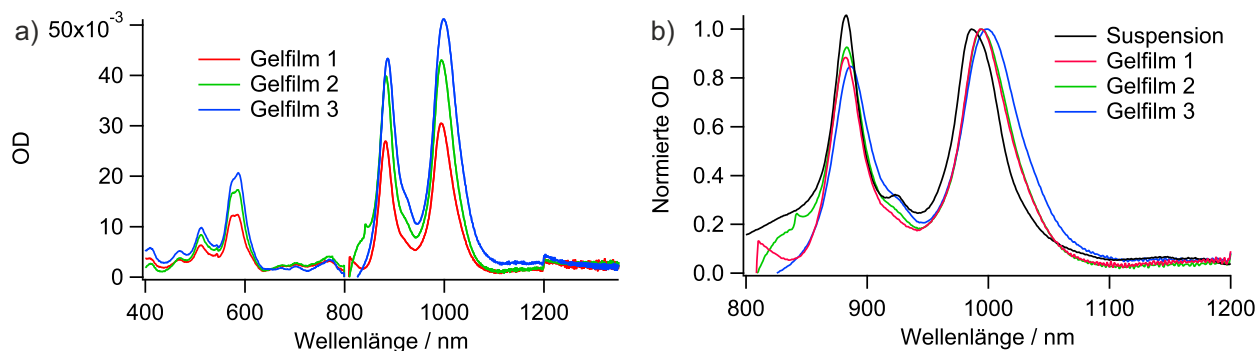


Abb. 6.9: a) Absorptionsspektren von drei (6,5)/(6,4)-Gelfilmen; b) auf das (6,5)-S₁-Signal normierte Spektren der drei Gelfilme und der dazugehörigen Ausgangssuspension.

Eine Normierung auf das (6,5)-S₁-Signal und Vergleich mit der Ausgangssuspension gibt Hinweise auf den Aggregationsgrad in den drei Filmen. Probe 1 und 2 zeigen eine Rotverschiebung von ca. 7 nm und eine Verbreiterung von ca. 9 nm. Beide Werte sind also etwas höher als bei den (6,5)-Proben. Allerdings ist das Signal auch vor der Filmpräparation schon wesentlich breiter und dadurch wahrscheinlich nicht mit dem der (6,5)-Proben vergleichbar. Zudem kann vom ersten zum zweiten Film keine Änderung des Signals festgestellt werden.

Nur beim (6,4)-S₁-Signal ist beim zweiten Film eine leichte Rotverschiebung zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass beim ersten Film noch einzelne Röhren vorliegen und die Aggregation beim zweiten Film gerade beginnt. Film 3 hingegen zeigt eine deutliche Röhrenaggregation, da beide Signale gegenüber den ersten beiden Filmen eine zusätzliche Verbreiterung und Rotverschiebung zeigen. Bei den drei Gelfilmen besteht also neben der Untersuchung der zwei verschiedenen Röhrenarten auch noch die Möglichkeit einzelne Röhren und leicht aggregierte Röhren miteinander zu vergleichen.

Interessant ist wiederum, dass das (6,4)-S₁-Signal erst durch die Röhrenaggregation, nicht aber durch die Einbettung der Röhren in das Gel beeinflusst wird.

6.3 Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil dieses Kapitels wurde die Einbettung von (6,5)-Röhren in Gelfilme beschrieben. Mit Gelatine konnte die Homogenität und durch die mit zweimaliger Zentrifugenfiltration um den Faktor 25 verringerte Iodixanolkonzentration die Stabilität der Filme erreicht werden. Die Verwendung einer Silikonform sorgte schließlich für eine wesentlich gleichmäßigere Filmdicke. Da die Filme dadurch auch eine einheitliche Größe haben, ist dementsprechend bei gleichem verwendetem Probenvolumen auch die Filmdicke aller so hergestellten Gelfilme identisch. Die während der Zentrifugenfiltration teilweise beobachtete Röhrenaggregation ließ sich auf das Alter der verwendeten Suspensionen zurückführen. Nach 2-3 Wochen weisen Nanorohrproben nicht mehr die für eine Filtration nötige Stabilität auf. Frische Proben hingegen konnten ohne Aggregationseffekte aufkonzentriert werden, wobei dabei auch das verwendete Tensid eine Rolle spielte. Auf diese Weise konnten Filme mit recht hohen optischen Dichten von 0.34 und 0.68 hergestellt werden. Da die optischen Dichten der Gelfilme zudem immer in ähnlichen Verhältnissen zu denen der Ausgangssuspensionen stehen, können die für die Gelfilmpräparation nötigen Röhrenkonzentrationen recht genau abgeschätzt werden. Unabhängig von der verwendeten Konzentration zeigen die (6,5)-S₁-Signale nicht aggregierter Röhren im Gelfilm immer eine identische Rotverschiebung und Signalverbreiterung im Vergleich zur Ausgangssuspension.

Mit diesen (6,5)-Gelfilmen wurden in der Gruppe von Prof. Guglielmo Lanzani transiente Absorptionsmessungen durchgeführt, wobei die Bildung von eingeschlossenen Ladungsträgern mit einer Quantenausbeute von 1-2 % festgestellt wurde. Genauere Informationen können der Veröffentlichung entnommen werden.^[161]

Bei der Präparation der (6,5)/(6,4)-Gelfilme konnte die Zentrifugenfiltration zur Iodixanolentfernung und zur Erhöhung der niedrigen Röhrenkonzentration wegen Aggregation der Röhren nicht verwendet werden. Um das Iodixanol effektiv aus den Suspensionen zu entfernen, wurden drei verschiedene Dialyseschläuche getestet. Es stellte sich heraus, dass ein 50 kD-Dialyseschlauch der beste Kompromiss zwischen effektiver Entfernung des Iodixanols

und geringem Röhrenverlust darstellt. Mit einer Dialysezeit von ca. 29 h und dreimaligem Wechsel des Dialysemediums kann die Iodixanolkonzentration einer Probe um einen Faktor von ca. 3500 im Vergleich zur Ausgangskonzentration verringert werden. Nach Entfernung des Iodixanols wurde eine (6,5)/(6,4)-Suspension durch Verdampfen in einem Wasserbad eingengt und drei Gelatinegelfilme hergestellt, wovon der dritte im Vergleich zu den ersten beiden eine deutliche Röhrenaggregation zeigt. Die optische Dichte dieser drei Filme ist mit 0.030, 0.043 und 0.051 beim (6,5)-S₁-Signal zwar wesentlich niedriger als die der (6,5)-Filme, die Konzentration der Ausgangssuspension konnte aber immerhin um mehr als eine Größenordnung erhöht werden.

Im Gegensatz zu den (6,5)-Gelfilmen wurden bis jetzt mit den gemischten (6,5)/(6,4)-Filmen noch keine Messungen durchgeführt. Eine Möglichkeit ist die Untersuchung von Energie- und Ladungstransferprozessen von der (6,4)- zur (6,5)-Röhre mit Hilfe der Transienten-Absorptionsspektroskopie. Solche Prozesse sind für Technologien wie organische Solarzellen zur Energiegewinnung von großem Interesse. Da in den ersten beiden Filmen die Röhren einzeln und im dritten Film aggregiert vorliegen, sollten bei Vergleichsmessungen auch Unterschiede in solchen Transferprozessen beobachtet werden können. Die Röhren in aggregierten Filmen kommen viel häufiger miteinander in Kontakt, weshalb es auch mit größerer Wahrscheinlichkeit zum Energie- oder Ladungsaustausch kommen kann.^[18]

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden Dispergierungseffizienz, Entbündelungseffizienz und Röhrenqualität von SWNT-Suspensionen untersucht. Die Röhrenqualität wurde durch Messung von Quantenausbeuten bewertet. Außerdem wurden Suspensionen von den drei verschiedenen Rohmaterialien CoMoCAT, Black Sand und HiPCO, hergestellt durch die Behandlung mit Ultraschall und Schermischen, verglichen.

Beim Beschallen zeigte sich wie erwartet eine höhere Dispergierungseffizienz im Vergleich zum Schermischen. Diese war jeweils bei Black Sand am größten, gefolgt von CoMoCAT und HiPCO. Ein Vergleich zwischen zwei HiPCO-Materialien bestätigte die deutlichen Effizienzvorteile nicht aufgereinigter Materialien. Trotz der viel geringeren Dichte des aufgereinigten HiPCO-Materials, ließ sich dieses durch das Schermischen wesentlich schlechter dispergieren. Der Effizienzunterschied war jedoch geringer als bei Black Sand und CoMoCAT, was vermutlich auf den geringeren Unterschied der Kohlenstoffanteile zurückzuführen ist. Dieser wiederum hängt von den jeweiligen Herstellungs- und Aufreinigungsverfahren ab.

Die Dispergierungsgeschwindigkeit war für gescherte Black Sand- und CoMoCAT-Proben zu Beginn der Dispergierung höher als für die jeweils beschallten Proben, weshalb durch Kombination der beiden Methoden möglicherweise eine Verbesserung der präparierten Suspensionen bezüglich der drei untersuchten Parameter erreicht werden kann.

Der Vergleich der Entbündelungseffizienzen ergab erneut Vorteile beim Ultraschall gegenüber dem Schermischen. Die beschallten Black Sand- und HiPCO-Proben zeigten hierbei noch eine deutlich effizientere Auftrennung als die Proben des aufgereinigten CoMoCAT-Materials. Dieses enthält zu jedem Zeitpunkt der Beschallung noch einen entsprechend größeren Anteil an aggregierten Röhren. Beim Schermischen funktionierte die Entbündelung von Black Sand im Vergleich zu CoMoCAT und HiPCO mit Abstand am besten, was sich auch in den OD-Verhältnissen beschallter und gescherter Proben widerspiegelte.

Die beobachtete Quantenausbeute war bei den durch Schermischen dispergierten DGU-Einzelrohrproben um bis zu 50 % höher als bei den beschallten Proben, was auf eine deutlich niedrigere Röhrenbeschädigung und somit auch auf eine höhere Röhrenqualität hindeutete. Dies wurde auch durch Vergleichsmessungen an Einzelröhren bestätigt. Außerdem dringt bei durch Ultraschall geschnittenen Röhren Wasser ins Röhreninnere ein, was beim Schermischen nicht der Fall ist. Das ermöglicht durch Schermischen vielleicht die Herstellung

von Proben mit veränderten Eigenschaften. Beim Vergleich der Materialien zeigte HiPCO die höchste Quantenausbeute. Dieses Herstellungsverfahren liefert also im Vergleich zum CoMoCAT-Verfahren eine bessere Röhrenqualität. Die um 70 % höheren Quantenausbeuten der Black Sand-Proben im Vergleich zu den CoMoCAT-Proben machten die Röhrenbeschädigungen bei der Aufreinigung des Rohmaterials deutlich. Werden zudem Beschädigungen durch Ultraschall berücksichtigt, beträgt der Unterschied sogar 250 %.

Die beschallten HiPCO- und Black Sand-Proben der zeitabhängigen Messungen zeigten aufgrund der effizienten Entbündelung den schnellsten Anstieg der Quantenausbeuten, welche aufgrund von Beschädigungen durch den Ultraschall, beeinflusst durch die Entbündelungs- und Dispergierungseffizienzen der Materialien, nach 10-20 min wieder abfielen. Die Quantenausbeuten der gescherten Proben stiegen entsprechend langsamer über die gesamte Messzeit von sechs Stunden an.

Die Dispergierung mittels Schermischer bei erhöhter Viskosität führte bei einem Iodixanolanteil von 45 % zu einer fast sechsfach höheren Dispergierungseffizienz im Vergleich zu Wasser. Auch Lufteinschlüsse scheinen einen Einfluss zu haben, weshalb ein Probenvolumen zwischen 13-14 mL mit dem verwendeten Aufbau am sinnvollsten erscheint. Ob Viskosität und Lufteinschlüsse auch Entbündelungseffizienz und Röhrenqualität beeinflussen, muss noch untersucht werden.

In Kapitel 5 wurde die Dispergierung von Nanoröhren mit kationischem Perylenbisimid untersucht. Nach dem Zusammengeben von PBI-Lösung und SDS-Nanorohrsuspension wurden Flokkulationseffekte beobachtet, welche durch hohe Nanorohr- oder SDS-Konzentrationen verzögert wurden. Das ermöglichte die Herstellung von PBI-Nanorohrfilmen mit Streifenmuster durch Nutzung des Kaffeeering-Effektes. Es wurde gezeigt, dass die Nanoröhren in das PBI eingebettet werden können. Allerdings waren die Streifen noch sehr unregelmäßig und die Röhren in den Streifen nicht ausgerichtet.

Die Stabilität der PBI-Nanorohrsuspensionen konnte durch einen Tensidaustausch vom anionischen SDS zum kationischen CTAB verbessert werden. Es konnte gezeigt werden, dass für die Vermeidung von Aggregationen während den dafür nötigen Dialysen unter anderem die möglichst geringe Bewegung der Probe entscheidend ist. Außerdem musste die CTAB-Kraft-Temperatur von 25 °C berücksichtigt werden. Unterhalb dieser Temperatur bildet das Tensid keine Mizellen mehr, was die Suspensionen destabilisiert.

Mischexperimente von CTAB-Nanorohrsuspensionen mit Lösungen aus verschiedenen CTAB:PBI-Verhältnissen lieferten Hinweise darauf, dass CTAB alleine die Röhren nicht stabilisieren kann. Ein Grund dafür könnte eine zu geringe Anzahl an positiven Ladungen auf den Röhren sein. Demzufolge wäre immer ein gewisser Anteil an Tensid zur Stabilisierung notwendig. Trotz geringer Tensidbeimischung könnten aber Filme mit in PBI eingebetteten Röhren hergestellt werden. Unter Umständen könnten die Röhren auch in die flüssigkris-

talline Phase des PBIs eingebettet werden. Ein anderer Grund für die nicht ausreichende Stabilisierung könnte sein, dass die PBI-Aggregate nur sehr schlecht aufgetrennt werden. Dann könnte das PBI-Adsorptionsverhalten durch eine Verbesserung der Aggregatauftrennung beeinflusst werden.

Zuletzt wurde in der vorliegenden Dissertation die Herstellung von Nanorohrgelfilmen beschrieben. Neben Homogenität durch Nutzung von Gelatine und Stabilität durch Entfernung von Iodixanol sorgte eine Silikonform für eine einheitliche Dicke und Größe der präparierten (6,5)-Gelfilme. Röhrenaggregationen während der Iodixanolentfernung durch Zentrifugenfiltration konnten auf die Alterung der verwendeten Suspensionen zurückgeführt werden. Die optischen Dichten der so hergestellten Gelfilme standen immer in ähnlichen Verhältnissen zu denen der Ausgangssuspensionen, sodass die für die Gelfilme benötigten Röhrenkonzentrationen in den Ausgangssuspensionen relativ genau berechnet werden konnten.

Um das Iodixanol für die Herstellung von (6,5)/(6,4)-Gelfilmen effektiv aus den Suspensionen zu entfernen, wurden drei verschiedene Dialysemembranen getestet. Dabei stellte sich die Membran mit einer Porengröße von 50 kD als bester Kompromiss aus effektiver Iodixanolentfernung und geringem Röhrenverlust heraus. Durch Einengung der (6,5)/(6,4)-Suspension konnten drei Gelfilme mit ausreichend hohen optischen Dichten hergestellt werden, wobei der dritte Film im Gegensatz zu den ersten beiden aufgrund des immer weiter abnehmenden Probenvolumens eine deutliche Röhrenaggregation zeigt. Dadurch eignen sie sich für weiterführende Experimente, wo mit Hilfe der Transienten-Absorptionsspektroskopie Untersuchungen zu Energie- und Ladungstransferprozessen zwischen CNTs verschiedener Chiralitäten durchgeführt werden könnten.

8 Summary

Within this present dissertation, dispersion efficiency, unbundling efficiency and tube quality of SWNT-suspensions were investigated. The tube quality was evaluated by quantum yield measurements. Furthermore, suspensions of the three different raw materials CoMoCAT, Black Sand and HiPCO, manufactured by treatment with sonication and shear-mixing, were compared.

As expected, sonication exhibited a higher dispersion efficiency in comparison to shear-mixing. Among the three raw materials, this efficiency was highest for Black Sand in each case, followed by CoMoCAT and HiPCO. A comparison between two HiPCO materials confirmed the considerable advantages in efficiency of unpurified materials. Despite the much lower density of the purified HiPCO-material, the dispersion with the shear-mixer was considerably less efficient. However, the difference in efficiency was smaller than for Black Sand and CoMoCAT. This is presumably due to a lower difference in carbon contents, which in turn depends on the respective manufacturing and purification processes.

The dispersion rate at the beginning of the dispersion process was higher for the sheared Black Sand- and CoMoCAT samples, compared to the respective sonicated samples. Therefore, the combination of the two methods might possibly result in an improvement of the prepared suspensions with regard to the three investigated parameters.

The comparison of the unbundling efficiencies once again showed the advantages of the sonication. Among these samples, the separation was considerably higher for Black Sand and HiPCO in comparison to the purified CoMoCAT. Accordingly, CoMoCAT still contains a higher proportion of aggregated tubes at any point during the sonication. Among the shear-mixed samples, the unbundling worked by far best for Black Sand compared with CoMoCAT und HiPCO, which was also reflected by the OD ratios of sonicated and sheared samples.

The observed quantum yield was up to 50 % higher for the sheared DGU-single-tube samples compared to the sonicated samples. This indicated a considerably lower damage to the tubes and thus a higher quality of the tubes. This was also confirmed by comparative measurements of single tubes. Furthermore, water penetrates into the tubes cut by ultrasonic sound, which is not the case for the shear-mixing. This perhaps allows the preparation of samples with modified properties. Comparing the materials, HiPCO showed the highest quantum yield. So the result of this manufacturing process is tubes with better quality than the tubes

produced by the CoMoCAT process. The 70 % higher quantum yield of the Black Sand samples, compared to the CoMoCAT samples made it very clear that the tubes are damaged by the purification of the raw material. Considering also the damage caused by sonication, the difference is even 250 %.

The sonicated HiPCO and Black Sand samples of the time-dependent measurements exhibited the fastest increase of the quantum yield due to the most efficient unbundling. It started to decrease again after 10-20 min as a result of the tube damage, influenced by the unbundling and dispersion efficiencies of the materials. Correspondingly, the quantum yields of the sheared samples increased slower over the whole measurement period of six hours.

The dispersion by shear-mixing at increased viscosity resulted in an almost six times higher dispersion efficiency compared to water with an iodixanol share of 45 %. Since entrapped air also appears to influence the dispersion efficiency, it seems purposeful to use a sample volume between 13-14 mL under the given experimental conditions. It remains to be examined whether the unbundling efficiency and the tube quality are also affected by viscosity and entrapped air.

In chapter 5, the dispersion of nanotubes with cationic perylene bisimide was investigated. Flocculation effects were observed after adding PBI solution to a SDS dispersed nanotube suspension. Those effects were delayed by high nanotube or SDS concentrations. This allowed the preparation of PBI nanotube films with a stripe pattern, using the coffee ring effect. It was demonstrated that the nanotubes can be embedded in the PBI. However the stripes were still arranged very irregularly and the tubes in the stripes were not aligned.

The stability of the PBI nanotube suspensions was improved by an exchange of the anionic SDS to the cationic CTAB. It could be demonstrated that during the necessary dialysis, among other things, the sample should be moved as little as possible to avoid aggregation. In addition, the CTAB-Krafft-temperature of 25 °C had to be considered. Below this temperature, the tenside no longer forms micelles, which destabilizes the suspensions.

Mixing experiments of CTAB nanotube suspensions with solutions consisting of different CTAB:PBI-ratios provided some evidence that CTAB alone is not able to stabilize the tubes. The reason for this may be a too small number of positive charges on the tube surface. As a result, a certain proportion of tenside would be necessary for stabilization. Despite a small addition of tenside, films with tubes embedded in PBI could be prepared. Under certain circumstances, the tubes could also be embedded in the liquid crystal phase of the PBI. Another reason for the insufficiently stabilized tubes could be that the PBI aggregates are very difficult to separate. In such a case, the PBI adsorption behavior could be influenced by an improvement of the aggregate separation.

Finally, the preparation of nanotube gel films was described. Besides homogeneity achieved

by the use of gelatine and stability achieved by the removal of iodixanol, a silicone form ensured a uniform thickness and size of the prepared (6,5)-gel films. Tube aggregation during the removal of the iodixanol via centrifuge filtration could be attributed to an alteration of the used suspensions. The ODs of the so-prepared gel films always had similar ratios to the ODs of the starting suspensions. Therefore, the tube concentrations necessary for gel films could be calculated quite accurately.

In order to remove the iodixanol from the suspensions for the preparation of (6,5)/(6,4)-gel films, three dialysis membranes were investigated. It turned out that the dialysis membrane with a pore size of 50 kD is the best compromise between an efficient removal of the iodixanol and a small loss of nanotubes. By concentrating the (6,5)/(6,4)-suspension, three gel films with sufficiently high optical densities could be prepared. The third film exhibits a clear nanotube aggregation in contrast to the first two films due to the continuously decreasing sample volume. Thus, energy- and charge transfer processes between CNTs with different chiralities could be investigated using transient absorption spectroscopy.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden (2007).
- [2] L. Brand, M. Gierlings, A. Hoffknecht, V. Wagner, A. Zweck, *Kohlenstoff-Nanoröhren: Potenziale einer neuen Materialklasse für Deutschland*, Technical report, Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH (2009).
- [3] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, *Nature* **354**, 56–58 (1991).
- [4] M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?*, *Carbon* **44**, 1621–1623 (2006).
- [5] P. J. F. Harris, *Carbon nanotube composites*, *Int. Mater. Rev.* **49**, 31–43 (2004).
- [6] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*, *Nature* **393**, 49–52 (1998).
- [7] P. Cherukuri, S. M. Bachilo, S. H. Litovsky, R. B. Weisman, *Near-Infrared Fluorescence Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes in Phagocytic Cells*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15638–15639 (2004).
- [8] W. Wu, S. Wieckowski, G. Pastorin, M. Benincasa, C. Klumpp, J.-P. Briand, R. Genaro, M. Prato, A. Bianco, *Targeted Delivery of Amphotericin B to Cells by Using Functionalized Carbon Nanotubes*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6358–6362 (2005).
- [9] A. J. Blanch, C. E. Lenehan, J. S. Quinton, *Parametric analysis of sonication and centrifugation variables for dispersion of single walled carbon nanotubes in aqueous solutions of sodium dodecylbenzene sulfonate*, *Carbon* **49**, 5213–5228 (2011).
- [10] Y. Y. Huang, E. M. Terentjev, *Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties*, *Polymers* **4**, 275–295 (2012).
- [11] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh, *High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water*, *Nano Lett.* **3**, 269–273 (2003).

- [12] T. Yamamoto, S. Noda, M. Kato, *A simple and fast method to disperse long single-walled carbon nanotubes introducing few defects*, Carbon **49**, 3179–3183 (2011).
- [13] D. Tasis, N. Tagmatarchis, M. Bianco, A. Prato, *Chemistry of Carbon Nanotubes*, Chem. Rev. **106**, 1105–1136 (2006).
- [14] B. White, S. Banerjee, S. O'Brien, N. J. Turro, I. P. Herman, *Zeta-Potential Measurements of Surfactant-Wrapped Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. C **111**, 13684–13690 (2007).
- [15] F. F. Bergler, F. Schöppler, F. K. Brunecker, M. Hailman, T. Hertel, *Fluorescence Spectroscopy of Gel-Immobilized Single-Wall Carbon Nanotubes with Microfluidic Control of the Surfactant Environment*, J. Phys. Chem. C **117**, 13318–13323 (2013).
- [16] F. Würthner, *Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures*, Chem. Commun. pp. 1564–1579 (2004).
- [17] J. J. Lee, A. Yamaguchi, M. A. Alam, Y. Yamamoto, T. Fukushima, K. Kato, M. Takata, N. Fujita, T. Aida, *Discotic Ionic Liquid Crystals of Triphenylene as Dispersants for Orienting Single-Walled Carbon Nanotubes*, Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 8490–8494 (2012).
- [18] D. Brida, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, G. Cerullo, *Tracking Charge Transfer in Carbon Nanotube Networks with Chirped Pump-Probe Spectroscopy*, in *OSA Technical Digest (CD)*, pp. QWH6–, Opt. Soc. Am., Baltimore, Maryland (2011).
- [19] J. J. Crochet, J. D. Sau, J. G. Duque, S. K. Doorn, M. L. Cohen, *Electrodynamic and Excitonic Intertube Interactions in Semiconducting Carbon Nanotube Aggregates*, ACS Nano **5**, 2611–2618 (2011).
- [20] C. Thomsen, S. Reich, *Raman Scattering in Carbon Nanotubes*, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg (2007).
- [21] E. Joselevich, H. Dai, J. Liu, K. Hata, A. H. Windle, *Carbon Nanotube Synthesis and Organization*, in *Topics in Applied Physics*, 111, pp. 101–164, Springer Berlin Heidelberg (2008).
- [22] M. S. Arnold, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients*, Nano Lett. **5**, 713–718 (2005).
- [23] X. Huang, R. S. Mclean, M. Zheng, *High-Resolution Length Sorting and Purification of DNA-Wrapped Carbon Nanotubes by Size-Exclusion Chromatography*, Anal. Chem. **77**, 6225–6228 (2005).

-
- [24] J. A. Fagan, M. L. Becker, J. Chun, E. K. Hobbie, *Length Fractionation of Carbon Nanotubes Using Centrifugation*, *Adv. Mater.* **20**, 1609–1613 (2008).
- [25] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, J. Crochet, *Diffusion Limited Photoluminescence Quantum Yields in 1-D Semiconductors: Single-Wall Carbon Nanotubes*, *ACS Nano* **4**, 7161–7168 (2010).
- [26] T. K. Cherukuri, D. A. Tsyboulski, R. B. Weisman, *Length- and Defect-Dependent Fluorescence Efficiencies of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*, *ACS Nano* **6**, 843–850 (2011).
- [27] H. Dai, *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*, *Surf. Sci.* **500**, 218–241 (2002).
- [28] E. T. Thostenson, Z. Ren, T. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*, *Compos. Sci. Technol.* **61**, 1899–1912 (2001).
- [29] E. N. Ganesh, *Single Walled and Multi Walled Carbon Nanotube Structure, Synthesis and Applications*, *IJITEE* **2**, 311–320 (2013).
- [30] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. Smith, R. E. Smalley, *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91–97 (1999).
- [31] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1800–1805 (2001).
- [32] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes*, *Science* **298**, 2361–2366 (2002).
- [33] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, R. B. Weisman, *Narrow (n,m) -Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown Using a Solid Supported Catalyst*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11186–11187 (2003).
- [34] B. Kitiyanan, W. Alvarez, J. Harwell, D. Resasco, *Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts*, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 497–503 (2000).
- [35] G. Lolli, L. Zhang, L. Balzano, N. Sakulchaicharoen, Y. Tan, D. E. Resasco, *Tailoring (n,m) Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes by Modifying Reaction Conditions and the Nature of the Support of CoMo Catalysts*, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2108–2115 (2006).

- [36] http://swentnano.com/tech/docs/SWeNT_tech_bulletin_SWNT_001.pdf (abgerufen am 22.03.2014).
- [37] R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot*, Nano Lett. **3**, 1235–1238 (2003).
- [38] A. Hirsch, *Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoffnanöhren*, Angew. Chem. **114**, 1933–1939 (2002).
- [39] X. Lu, Z. Chen, P. v. R. Schleyer, *Are Stone-Wales Defect Sites Always More Reactive Than Perfect Sites in the Sidewalls of Single-Wall Carbon Nanotubes?*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 20–21 (2004).
- [40] T. C. Dinadayalane, J. S. Murray, M. C. Concha, P. Politzer, J. Leszczynski, *Reactivities of Sites on (5,5) Single-Walled Carbon Nanotubes with and without a Stone-Wales Defect*, J. Chem. Theory Comput. **6**, 1351–1357 (2010).
- [41] J. H. Kim, M. Kataoka, D. Shimamoto, H. Muramatsu, Y. C. Jung, T. Tojo, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Defect-Enhanced Dispersion of Carbon Nanotubes in DNA Solutions*, ChemPhysChem **10**, 2414–2417 (2009).
- [42] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol*, Chem. Phys. Lett. **360**, 229–234 (2002).
- [43] T.-J. Park, S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, *Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes*, J. Mater. Chem. **16**, 141–154 (2006).
- [44] R. C. Haddon, J. Sippel, A. G. Rinzler, F. Papadimitrakopoulos, *Purification and Separation of Carbon Nanotubes*, MRS Bull. **29**, 252–259 (2004).
- [45] I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge, *Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process)*, J. Phys. Chem. B **105**, 8297–8301 (2001).
- [46] C.-M. Yang, K. Kaneko, M. Yudasaka, S. Iijima, *Effect of Purification on Pore Structure of HiPco Single-Walled Carbon Nanotube Aggregates*, Nano Lett. **2**, 385–388 (2002).
- [47] E. Vázquez, V. Georgakilas, M. Prato, *Microwave-assisted purification of HiPco carbon nanotubes*, Chem. Commun. pp. 2308–2309 (2002).

- [48] J. Wiltshire, A. Khlobystov, L. Li, S. Lyapin, G. Briggs, R. Nicholas, *Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett. **386**, 239–243 (2004).
- [49] Y. Mackeyev, S. Bachilo, K. B. Hartman, L. J. Wilson, *The purification of HiPco SWCNTs with liquid bromine at room temperature*, Carbon **45**, 1013–1017 (2007).
- [50] R. Engel-Herbert, H. Pforte, T. Hesjedal, *CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes using silica-supported metal catalyst*, Mater. Lett. **61**, 2589–2593 (2007).
- [51] E. B. Barros, A. Jorio, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes*, Phys. Rep. **431**, 261–302 (2006).
- [52] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*, Phys. Rep. **409**, 47–99 (2005).
- [53] E. Joselevich, *Electronic Structure and Chemical Reactivity of Carbon Nanotubes: A Chemist's View*, ChemPhysChem **5**, 619–624 (2004).
- [54] F. Schöppler, *Photolumineszenzmikroskopie und -spektroskopie halbleitender Kohlenstoffnanoröhren*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2012).
- [55] D. Stich, *Zur Exziton- und Ladungsträgerdynamik in einwandigen Kohlenstoffnanoröhren*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2012).
- [56] T. Hertel, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, chapter Photophysics, pp. 1–26, WILEYVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
- [57] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Exciton Photophysics of Carbon Nanotubes*, Annu. Rev. Phys. Chem. **58**, 719–747 (2007).
- [58] P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos, *Carbon-Nanotube Optoelectronics*, in *Topics in Applied Physics*, 111, pp. 423–454, Springer Berlin Heidelberg (2008).
- [59] T. Ando, *Excitons in Carbon Nanotubes*, J. Phys. Soc. Jap. **66**, 1066–1073 (1997).
- [60] A. Jorio, E. Kauppinen, A. Hassanien, *Carbon-Nanotube Metrology*, in *Topics in Applied Physics*, 111, pp. 63–100, Springer Berlin Heidelberg (2008).
- [61] J. Lefebvre, S. Maruyama, P. Finnie, *Photoluminescence: Science and Applications*, in *Topics in Applied Physics*, 111, pp. 287–319, Springer Berlin Heidelberg (2008).

- [62] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Scaling of Excitons in Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **92**, 257402 (2004).
- [63] T. Inoue, K. Matsuda, Y. Murakami, S. Maruyama, Y. Kanemitsu, *Diameter dependence of exciton-phonon interaction in individual single-walled carbon nanotubes studied by microphotoluminescence spectroscopy*, Phys. Rev. B **73**, 233401 (2006).
- [64] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*, Science **297**, 593–596 (2002).
- [65] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Time-Resolved Fluorescence of Carbon Nanotubes and Its Implication for Radiative Lifetimes*, Phys. Rev. Lett. **92**, 177401 (2004).
- [66] S.-Y. Ju, W. P. Kopcha, F. Papadimitrakopoulos, *Brightly Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes via an Oxygen-Excluding Surfactant Organization*, Science **323**, 1319–1323 (2009).
- [67] J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel, *Quantum Yield Heterogeneities of Aqueous Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 8058–8059 (2007).
- [68] D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, S. M. Bachilo, L. Cagnet, R. B. Weisman, *Structure-Dependent Fluorescence Efficiencies of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*, Nano Lett. **7**, 3080–3085 (2007).
- [69] J. Simpson, J. Fagan, M. Becker, E. Hobbie, A. Hight Walker, *The effect of dispersant on defects in length-separated single-wall carbon nanotubes measured by Raman spectroscopy*, Carbon **47**, 3238–3241 (2009).
- [70] D. A. Heller, R. M. Mayrhofer, S. Baik, Y. V. Grinkova, M. L. Usrey, M. S. Strano, *Concomitant Length and Diameter Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 14567–14573 (2004).
- [71] J. A. Fagan, J. R. Simpson, B. J. Bauer, S. H. De Paoli Lacerda, M. L. Becker, J. Chun, K. B. Migler, A. R. Hight Walker, E. K. Hobbie, *Length-Dependent Optical Effects in Single-Wall Carbon Nanotubes*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 10607–10612 (2007).
- [72] A. V. Naumov, D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, *Length-dependent optical properties of single-walled carbon nanotube samples*, Chem. Phys. **422**, 255–263 (2013).

- [73] A. Rajan, M. S. Strano, D. A. Heller, T. Hertel, K. Schulten, *Length-Dependent Optical Effects in Single Walled Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. B **112**, 6211–6213 (2008).
- [74] Y. Piao, B. Meany, L. R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G. C. Schatz, Y. Wang, *Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp^3 defects*, Nat. Chem. **5**, 840–845 (2013).
- [75] L. Luer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Size and mobility of excitons in (6,5) carbon nanotubes*, Nat. Phys. **5**, 54–58 (2009).
- [76] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, S. G. Louie, *Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **92**, 077402 (2004).
- [77] K. Lu, R. Lago, Y. Chen, M. Green, P. Harris, S. Tsang, *Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound*, Carbon **34**, 814–816 (1996).
- [78] J. Lefebvre, P. Finnie, *Photoluminescence and Förster Resonance Energy Transfer in Elemental Bundles of Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. C **113**, 7536–7540 (2009).
- [79] H. Qian, C. Georgi, N. Anderson, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Novotny, A. Hartschuh, *Exciton Energy Transfer in Pairs of Single-Walled Carbon Nanotubes*, Nano Lett. **8**, 1363–1367 (2008).
- [80] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science+Business Media, New York (2006).
- [81] T. Hofmann, *Kolloide*, Chem. Unserer Zeit **38**, 24–35 (2004).
- [82] M. S. Arnold, J. Suntivich, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Hydrodynamic Characterization of Surfactant Encapsulated Carbon Nanotubes Using an Analytical Ultracentrifuge*, ACS Nano **2**, 2291–2300 (2008).
- [83] J. N. Coleman, *Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene*, Adv. Funct. Mater. **19**, 3680–3695 (2009).
- [84] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, M. Korobov, *Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes*, J. Phys. Chem. B **104**, 8911–8915 (2000).
- [85] J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents?*, Chem. Commun. pp. 193–194 (2001).

- [86] S. D. Bergin, Z. Sun, P. Streich, J. Hamilton, J. N. Coleman, *New Solvents for Nanotubes: Approaching the Dispersibility of Surfactants*, J. Phys. Chem. C **114**, 231–237 (2010).
- [87] Q. Cheng, S. Debnath, L. O’Neill, T. G. Hedderman, E. Gregan, H. J. Byrne, *Systematic Study of the Dispersion of SWNTs in Organic Solvents*, J. Phys. Chem. C **114**, 4857–4863 (2010).
- [88] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, *Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers*, Nat. Nanotechnol. **2**, 640–646 (2007).
- [89] F. Chen, B. Wang, Y. Chen, L.-J. Li, *Toward the Extraction of Single Species of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Fluorene-Based Polymers*, Nano Lett. **7**, 3013–3017 (2007).
- [90] H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, *One-pot Separation of Highly Enriched (6,5)-Single-walled Carbon Nanotubes Using a Fluorene-based Copolymer*, Chem. Lett. **40**, 239–241 (2011).
- [91] M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. Mclean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, D. J. Walls, *Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly*, Science **302**, 1545–1548 (2003).
- [92] S. R. Vogel, K. Müller, U. Plutowski, M. M. Kappes, C. Richert, *DNA-carbon nanotube interactions and nanostructuring based on DNA*, phys. stat. sol. (b) **244**, 4026–4029 (2007).
- [93] T. C. Hain, K. Kröker, D. G. Stich, T. Hertel, *Influence of DNA conformation on the dispersion of SWNTs: single-strand DNA vs. hairpin DNA*, Soft Matter **8**, 2820–2823 (2012).
- [94] K. Matsuura, T. Saito, T. Okazaki, S. Ohshima, M. Yumura, S. Iijima, *Selectivity of water-soluble proteins in single-walled carbon nanotube dispersions*, Chem. Phys. Lett. **429**, 497–502 (2006).
- [95] A. Hirano, Y. Maeda, X. Yuan, R. Ueki, Y. Miyazawa, J.-i. Fujita, T. Akasaka, K. Shiraki, *Controlled Dispersion and Purification of Protein-Carbon Nanotube Conjugates Using Guanidine Hydrochloride*, Chem. Eur. J. **16**, 12221–12228 (2010).
- [96] F. Karchemsky, E. Drug, E. Mashiach-Farkash, L. Fadeev, H. J. Wolfson, M. Gozin, O. Regev, *Diameter-selective dispersion of carbon nanotubes by β -lactoglobulin whey protein*, Colloids Surf., B **112**, 16–22 (2013).

-
- [97] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, Y. Talmon, *Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants*, Nano Lett. **3**, 1379–1382 (2003).
- [98] Y. Tan, D. E. Resasco, *Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes of Narrow Diameter Distribution*, J. Phys. Chem. B **109**, 14454–14460 (2005).
- [99] B. Derjaguin, L. Landau, *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*, Prog. Surf. Sci. **43**, 30–59 (1993).
- [100] E. J. W. Verwey, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.*, J. Phys. Chem. **51**, 631–636 (1947).
- [101] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie, Vierte Auflage*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim (2006).
- [102] D. F. Evans, H. Wennerström, *The colloidal domain*, Wiley-VCH (1999).
- [103] M. Pfeffermann, *Synthesis of chromonic perylene bisimides and their processing into thin films*, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2013).
- [104] F. Würthner, M. Stolte, *Naphthalene and perylene diimides for organic transistors*, Chem. Commun. **47**, 5109–5115 (2011).
- [105] J. Lydon, *Chromonic review*, J. Mater. Chem. **20**, 10071–10099 (2010).
- [106] I. K. Iverson, S.-W. Tam-Chang, *Cascade of Molecular Order by Sequential Self-Organization, Induced Orientation, and Order Transfer Processes*, J. Am. Chem. Soc. **121**, 5801–5802 (1999).
- [107] S.-W. Tam-Chang, J. Helbley, T. D. Carson, W. Seo, I. K. Iverson, *Template-guided organization of chromonic liquid crystals into micropatterned anisotropic organic solids*, Chem. Commun. pp. 503–505 (2006).
- [108] S.-W. Tam-Chang, J. Helbley, I. K. Iverson, *A Study of the Structural Effects on the Liquid-Crystalline Properties of Ionic Perylenebis(dicarboximide)s Using UV-Vis Spectroscopy, Polarized Light Microscopy, and NMR Spectroscopy*, Langmuir **24**, 2133–2139 (2008).
- [109] Der Wert wurde von der Verpackung des Herstellers entnommen.
- [110] K. S. Suslick, *Sonochemistry*, Science **247**, 1439–1445 (1990).

- [111] J. H. Bang, K. S. Suslick, *Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials*, Adv. Mater. **22**, 1039–1059 (2010).
- [112] K. S. Suslick, *The Chemical Effects of Ultrasound*, Sci. Am. pp. 80–86 (1989).
- [113] K. S. Suslick, S. J. Doicrycz, *Interparticle Collisions Driven by Ultrasound*, Science **247**, 1067–1069 (1990).
- [114] G. Job, R. Rüdfler, *Physikalische Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH (2011).
- [115] http://edge.silverson.com/assets/PDFs/Brochures/De/Silverson_Einleitung.pdf (abgerufen am 22.03.2014).
- [116] G. Adam, P. Lauger, G. Stark, *Physikalische Chemie und Biophysik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009).
- [117] K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, *Optical and Conductive Characteristics of Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes with Three Basic Colors; Cyan, Magenta, and Yellow*, Appl. Phys. Express **1**, 034003 (2008).
- [118] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation*, Nat. Nanotechnol. **1**, 60–65 (2006).
- [119] A. A. Green, M. C. Hersam, *Ultracentrifugation of single-walled nanotubes*, Mater. Today **10**, 59–60 (2007).
- [120] S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, *Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation*, Nat. Nanotechnol. **5**, 443–450 (2010).
- [121] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*, Nature **389**, 827–829 (1997).
- [122] M. Engel, J. P. Small, M. Steiner, M. Freitag, A. A. Green, M. C. Hersam, P. Avouris, *Thin Film Nanotube Transistors Based on Self-Assembled, Aligned, Semiconducting Carbon Nanotube Arrays*, ACS Nano **2**, 2445–2452 (2008).
- [123] A. G. Marın, H. Gelderblom, D. Lohse, J. H. Snoeijer, *Order-to-Disorder Transition in Ring-Shaped Colloidal Stains*, Phys. Rev. Lett. **107**, 085502 (2011).
- [124] B. Meschede, *Optik, Licht und Laser*, Vieweg+Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden (2008).

- [125] G. A. Reider, *Photonik*, Springer-Verlag Wien (2012).
- [126] G. Litfin, *Technische Optik in der Praxis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2005).
- [127] L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom, *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*, Adv. Colloid Interface Sci. **128-130**, 37–46 (2006).
- [128] M. Strano, V. Moore, M. Miller, M. Allen, E. Haroz, C. Kittrell, R. Hauge, R. Smalley, *The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes*, J. Nanosci. Nanotech. **3**, 81–86 (2003).
- [129] K. S. Suslick, J. H. Bang, *Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials*, Adv. Mater. **22**, 1039–1059 (2010).
- [130] O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J. H. Harwell, L. Balzano, D. E. Resasco, *Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS*, J. Phys. Chem. B **107**, 13357–13367 (2003).
- [131] K. Yang, Z. Yi, Q. Jing, R. Yue, W. Jiang, D. Lin, *Sonication-assisted dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant SDBS: The role of sonication energy*, Chin. Sci. Bull. **58**, 2082–2090 (2013).
- [132] J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, J. Loos, *Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution*, Carbon **45**, 618–623 (2007).
- [133] J. E. Herrera, D. E. Resasco, *In situ TPO/Raman to characterize single-walled carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett. **376**, 302–309 (2003).
- [134] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell, *Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing*, Macromol. Mater. Eng. **287**, 395–403 (2002).
- [135] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *Structural flexibility of carbon nanotubes*, J. Chem. Phys. **104**, 2089–2092 (1996).
- [136] B. Yakobson, M. Campbell, C. Brabec, J. Bernholc, *High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes*, Comput. Mater. Sci. **8**, 341–348 (1997).
- [137] G. Pagani, M. J. Green, P. Poulin, M. Pasquali, *Competing mechanisms and scaling laws for carbon nanotube scission by ultrasonication*, PNAS **109**, 11599–11604 (2012).
- [138] A. Lucas, C. Zakri, M. Maugey, M. Pasquali, P. v. d. Schoot, P. Poulin, *Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication*, J. Phys. Chem. C **113**, 20599–20605 (2009).

- [139] F. Hennrich, R. Krupke, K. Arnold, J. A. Rojas Stütz, S. Lebedkin, T. Koch, T. Schimmel, M. M. Kappes, *The Mechanism of Cavitation-Induced Scission of Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. B **111**, 1932–1937 (2007).
- [140] Y. Y. Huang, T. P. J. Knowles, E. M. Terentjev, *Strength of Nanotubes, Filaments, and Nanowires From Sonication-Induced Scission*, Adv. Mater. **21**, 3945–3948 (2009).
- [141] J. K. Streit, S. M. Bachilo, S. Ghosh, C.-W. Lin, R. B. Weisman, *Directly Measured Optical Absorption Cross Sections for Structure-Selected Single-Walled Carbon Nanotubes*, Nano Lett. **14**, 1530–1536 (2014).
- [142] A. V. Naumov, S. Ghosh, D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, *Analyzing Absorption Backgrounds in Single-Walled Carbon Nanotube Spectra*, ACS Nano **5**, 1639–1648 (2011).
- [143] I. Kalinina, K. Worsley, C. Lugo, S. Mandal, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *Synthesis, Dispersion, and Viscosity of Poly(ethylene glycol)-Functionalized Water-Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes*, Chem. Mater. **23**, 1246–1253 (2011).
- [144] T. Gokus, L. Cagnet, J. G. Duque, M. Pasquali, A. Hartschuh, B. Lounis, *Mono- and Biexponential Luminescence Decays of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. C **114**, 14025–14028 (2010).
- [145] X. Sun, S. Zaric, D. Daranciang, K. Welscher, Y. Lu, X. Li, H. Dai, *Optical Properties of Ultrashort Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Capsules Down to Sub-10 nm*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 6551–6555 (2008).
- [146] W. Wenseleers, S. Cambré, J. Čulin, A. Bouwen, E. Goovaerts, *Effect of Water Filling on the Electronic and Vibrational Resonances of Carbon Nanotubes: Characterizing Tube Opening by Raman Spectroscopy*, Adv. Mater. **19**, 2274–2278 (2007).
- [147] S. Cambré, W. Wenseleers, *Separation and Diameter-Sorting of Empty (End-Capped) and Water-Filled (Open) Carbon Nanotubes by Density Gradient Ultracentrifugation*, Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 1–6 (2011).
- [148] S. Cambré, B. Schoeters, S. Luyckx, E. Goovaerts, W. Wenseleers, *Experimental Observation of Single-File Water Filling of Thin Single-Wall Carbon Nanotubes Down to Chiral Index (5,3)*, Phys. Rev. Lett. **104**, 207401– (2010).
- [149] K. Eivindvik, C. Sjøgren, *Physicochemical properties of iodixanol*, Suppl. **399**, 32–38 (1995).
- [150] C. Backes, F. Hauke, A. Hirsch, *The Potential of Perylene Bisimide Derivatives for the Solubilization of Carbon Nanotubes and Graphene*, Adv. Mater. **23**, 2588–2601 (2011).

- [151] K. Arnold, *Spektroskopische Untersuchungen von PBI-SWNT-Konjugaten*, Bachelorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2013).
- [152] C. D. Schmidt, C. Böttcher, A. Hirsch, *Synthesis and Aggregation Properties of Water-Soluble Newkome-Dendronized Perylenetetracarboxydiimides*, Eur. J. Org. Chem. **2007**, 5497–5505 (2007).
- [153] C. Oelsner, C. Schmidt, F. Hauke, M. Prato, A. Hirsch, D. M. Guldi, *Interfacing Strong Electron Acceptors with Single Wall Carbon Nanotubes*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 4580–4586 (2011).
- [154] C. Ehli, C. Oelsner, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, M. Prato, C. Schmidt, C. Backes, F. Hauke, A. Hirsch, *Manipulating single-wall carbon nanotubes by chemical doping and charge transfer with perylene dyes*, Nat. Chem. **1**, 243–249 (2009).
- [155] http://www.merckmillipore.com/germany/chemicals/natriumdodecylsulfat/MDA_CHEM-817034/p_NFib.s1LBqoAAAEWD.EfVhTl (abgerufen am 02.05.2014).
- [156] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/81-25-4> (abgerufen am 02.05.2014).
- [157] <http://www.trg-cyclamin.de/pdf/sdb%20tea.pdf> (abgerufen am 02.05.2014).
- [158] T. Still, P. J. Yunker, A. G. Yodh, *Surfactant-Induced Marangoni Eddies Alter the Coffee-Rings of Evaporating Colloidal Drops*, Langmuir **28**, 4984–4988 (2012).
- [159] Y. Kim, S. Hong, S. Jung, M. S. Strano, J. Choi, S. Baik, *Dielectrophoresis of Surface Conductance Modulated Single-Walled Carbon Nanotubes Using Catanionic Surfactants*, J. Phys. Chem. B **110**, 1541–1545 (2006).
- [160] S. Dölle, B.-D. Lechner, J. H. Park, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall, G. Scalia, *Utilizing the Krafft Phenomenon to Generate Ideal Micelle-Free Surfactant-Stabilized Nanoparticle Suspensions*, Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 3254–3257 (2012).
- [161] G. Soavi, F. Scotognella, D. Brida, T. Hefner, F. Späth, M. R. Antognazza, T. Hertel, G. Lanzani, G. Cerullo, *Ultrafast Charge Photogeneration in Semiconducting Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. C **117**, 10849–10855 (2013).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kugel-Stab-Darstellung einer Graphenschicht sowie den daraus abgeleiteten Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren.	6
2.2	Schematischer Aufbau einer CVD-Anlage.	8
2.3	Defekte in der Nanorohrstruktur	12
2.4	(6,6)-Nanoröhre mit einem offenen und einem durch eine Kappe verschlossenen Ende.	12
2.5	REM-Bilder von CNTs, hergestellt mit der Alkohol-CVD-Methode.	13
2.6	Vorgehen zur optimalen Reinigung einer Kohlenstoffnanorohrprobe.	14
2.7	Schematische Darstellung der sich durch den chiralen Winkel ergebenden Röhrenarten	17
2.8	Übersicht über die Konstruktion von Aufrollvektoren und Elementarzellen chiraler und achiraler Nanoröhren.	18
2.9	Abhängigkeit der Exzitonenbindungsenergie von der Dimension des Halbleitermaterials sowie der Größe der Coulomb-Wechselwirkung	20
2.10	Absorptions- und PL-Spektren einer (6,5)-angereicherten Probe und PLE-Karte einer CoMoCAT-Rohmaterialsuspension	21
2.11	Energiediagramm halbleitender SWNTs.	23
2.12	Einteilung der Quenchingprozesse in innere und äußere Einflüsse, Verursacher der Quenchingeffekte und die dadurch möglichen Informationen über die jeweilige Probe.	25
2.13	Schematische Darstellung von Exzitonen und Quenchzentren auf einer Nanoröhre.	26
2.14	Schematische Darstellung von Exzitonen und Quenchzentren auf einem Bündel aus zwei Nanoröhren.	27
2.15	Mechanismen von dynamischem und statischem Quenchen	27
2.16	Exponentieller Potenzialabfall in Abhängigkeit vom Abstand zu einem geladenen Partikel, hervorgerufen durch verschiedene Schichten abschirmender Ionen	30
2.17	Abhängigkeit des Oberflächenpotenzials geladener Partikel von Ionenstärke und Oberflächenladung.	31

2.18	Gesamtwechselwirkung zweier geladener Kolloidpartikel nach der DLVO-Theorie.	32
2.19	Übersicht der verwendeten Tenside	33
2.20	Selbstorganisation amphiphiler Moleküle zu Mizellen.	33
2.21	Kraft-Punkt eines Tensids an der Schnittstelle von Löslichkeits- und CMC-Kurve.	34
2.22	Aufbau von Perylenen und Perylenbisimiden.	35
2.23	Schematische Darstellung der zwei wichtigsten Phasen lyotroper Flüssigkristalle.	35
2.24	Beispiele für literaturbekannte Perylenbisimide, die flüssigkristalline Phasen ausbilden.	36
3.1	Dispergierung durch Ultraschall	41
3.2	Dispergierung durch Schermischen.	43
3.3	Anreicherung von (6,5)-Röhren durch DGU und Fraktionierung	45
3.4	Struktur von Iodixanol.	46
3.5	Absorptionsspektren einer (6,5)-Anreicherung.	46
3.6	Verwendete Diaylseschläuche	47
3.7	Zentrifugenfiltration zur Entfernung von Iodixanol.	48
3.8	Herstellung von gelfreien Nanorohrfilmen auf Siliziumwafern.	49
3.9	Schematische Darstellung des Kaffeering-Effektes.	50
3.10	Herstellung von Nanorohrgelfilmen auf Glaträgern.	50
3.11	Photolumineszenz-Messaufbau	53
3.12	Messaufbau für die Messung orts aufgelöster Photolumineszenz in Zentrifugenröhrchen.	54
3.13	Bild von Probenhalter und Cage-System	54
3.14	Testmessungen der orts aufgelösten Photolumineszenz in Zentrifugenröhrchen	56
4.1	Mechanismus der Nanorohrentbündelung	61
4.2	Übersicht der CNT-Schneidemechnismen	65
4.3	Schematische Darstellung der auf eine Nanoröhre wirkenden Kräfte in der Nähe einer zerfallenden Kavitationsblase	66
4.4	Effizienzvergleich der beiden für das Schermischen zur Verfügung stehenden Statoren.	68
4.5	Absorptionsmessungen und Datennormierungen der zeitabhängigen Messungen.	69
4.6	Multipeakfits der Absorptionsspektren beschallter Black Sand- und HiPCO-Proben zur Abschätzung des jeweiligen (6,5)-Röhrenanteils.	70
4.7	PL-Messungen und PL-Quantenausbeuten der zeitabhängigen Messungen.	71
4.8	Normierte Absorptionsspektren der BTZ- und DGU-Messungen.	73

4.9	Probenherstellung für den Vergleich der Röhrenbeschädigung: (6,5)-Anreicherung und Vereinigung der besten Fraktionen.	74
4.10	Probenherstellung für den Vergleich der Röhrenbeschädigung: Dialyse und Verdünnung.	75
4.11	Vergleich der Röhrenbeschädigungen - Zeitabhängige Absorptionsspektren der beschallten Proben	76
4.12	Vergleich der Röhrenbeschädigungen - Zeitabhängige Absorptionsspektren der gescherten Proben	77
4.13	Vergleich der Röhrenbeschädigungen - Zeitliche Änderungen des Untergrunds bei den Absorptionsspektren einer DOC-Probe.	77
4.14	Vergleich der Röhrenbeschädigungen - Zeitliche Änderungen des Untergrunds bei den Absorptionsspektren der vier Messreihen.	78
4.15	OD-Vergleiche der sechs BTZ-Messungen bei einer Rohmaterialkonzentration von 1 mg/mL.	79
4.16	Überblick über die Normierungen der BTZ-Messungen und Darstellung der Resultate als Balkendiagramm	80
4.17	Absorptionsspektren des durch Schermischen durchgeführten OD-Vergleichs der beiden HiPCO-Materialien.	81
4.18	Überblick über die Normierungen der DGU-Messungen und Darstellung der Resultate als Balkendiagramm	82
4.19	Vergleich der Dispergierungsgeschwindigkeiten durch Betrachtung des Anfangsbereichs der BTZ-Messungen.	83
4.20	Vergleich der Entbündelungseffizienzen anhand des Untergrunds der BTZ-Absorptionsspektren.	85
4.21	Balkendiagramm der Konzentrationsverhältnisse beschallter und gescherter Proben.	86
4.22	Quantenausbeuten der zeitabhängigen BTZ- und der zeitunabhängigen DGU-Messreihen.	88
4.23	Überblick über die BTZ-Messreihen durch die doppellogarithmische Auftragung der PL-Intensität gegen die optische Dichte.	90
4.24	Zeitlicher Verlauf der (6,5)-S ₁ -Signalbreiten von Absorptions- und PL-Spektren beschallter und gescherter Einzelrohrproben.	91
4.25	Zeitlicher Verlauf der (6,5)-S ₁ -Signalbreiten von Absorptions- und PL-Spektren beschallter und gescherter Bündelproben.	93
4.26	Zeitabhängige, relative Quantenausbeuten der vier Messreihen zur Röhrenbeschädigung.	94
4.27	Vergleich der viskositätsabhängigen Dispergierungseffizienzen bei Beschallen und Schermischen.	97

4.28	Einfluss von Lufteinschlüssen beim Schermischen.	98
4.29	Abhängigkeit der Schaumbildung von Probenvolumen und Drehgeschwindigkeit.	100
5.1	Triphenylenderivat mit flüssigkristallinen Eigenschaften.	107
5.2	Strukturen von bereits für die Dispergierung von Nanoröhren verwendeten Perylenbisimid.	108
5.3	Struktur des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Perylenbisimids.	110
5.4	Absorptionsspektren von verschiedenen konzentrierten Perylenbisimid-Proben.	112
5.5	Absorptionsspektren von PBI-Dispergierungsexperimenten mit SDS-Nanorohrproben	113
5.6	(6,5)-Nanorohrproben mit fünf verschiedenen SDS-Konzentrationen, gemischt mit PBI-Lösung.	114
5.7	Licht- und Rasterelektronenmikroskopbilder eines Nanorohr-PBI-Films, hergestellt durch Nutzung des Kaffeeering-Effektes.	115
5.8	Absorptionsspektren der Dialyseversuche zur Herstellung von CTAB-Nanorohrsuspensionen.	118
5.9	Absorptions- und PL-Spektren der 1.0 m% CTAB-Nanorohrsuspension, verdünnt mit verschiedenen CTAB:PBI-Verhältnissen.	119
5.10	Perylenbisimid mit, bedingt durch die beiden aromatischen Ringe, sehr starren Gruppen an den <i>imid</i> -Positionen.	120
6.1	Gelfilme mit eingebetteten Nanoröhren.	124
6.2	Vergleich der Absorptionsspektren von in Gelatinegel eingebetteten Nanoröhren und einer flüssigen Nanorohrsuspension.	125
6.3	PLE-Karte einer CoMoCAT-Rohmaterialsuspension.	127
6.4	Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren von Iodixanol.	128
6.5	Effizienzvergleich der Entfernung von Iodixanol aus einer Nanorohrprobe. Absorptionsspektren der Dialysemidien.	129
6.6	Effizienzvergleich der Entfernung von Iodixanol aus einer Nanorohrprobe. Absorptionsspektren der Probe im Bereich zwischen 200 und 400 nm.	130
6.7	Effizienzvergleich der Entfernung von Iodixanol aus einer Nanorohrprobe. Absorptionsspektren der Probe im Bereich zwischen 800 und 1200 nm.	131
6.8	Absorptionsspektren eines Nanorohrgemisches aus (6,4)- und (6,5)-Röhren vor und nach der Dialyse	132
6.9	Absorptionsspektren von drei (6,5)/(6,4)-Gelatinegelfilmen.	133

Tabellenverzeichnis

3.1	Verwendete einwandige Kohlenstoffnanoröhren	37
3.2	Sonstige verwendete, kommerziell erhältliche Chemikalien	38
3.3	Sonstige verwendete Materialien	38
3.4	Verwendete Geräte.	39
4.1	Übersicht über die Probenbezeichnungen der zeitabhängigen und zeitunabhängigen Vergleichsmessungen zwischen Beschallen und Schermischen.	72
4.2	Fitdaten für Breite und Position des (6,5)-S ₁ -Signals vom Vergleich der Röhrenbeschädigungen.	92
5.1	Dialyseversuche zur Herstellung von CTAB-Nanorohrsuspensionen.	117

Danksagung

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Tobias Hertel für seine Unterstützung in den letzten Jahren und für die Möglichkeit danken, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Die interessanten und vielseitigen Fragestellungen des Forschungsgebietes und die Diskussion meiner Forschungsergebnisse, sowie deren Präsentation innerhalb der Arbeitsgruppe oder auch auf wissenschaftlichen Fachtagungen ermöglichten es mir, mich nicht nur fachlich, sondern beispielsweise auch sprachlich weiterzuentwickeln.

Mein besonderer Dank gilt auch Tilman C. Hain, der mir mit seinem großen Fachwissen oft bei Problemen aller Art weiterhelfen konnte. Für die fachlichen Diskussionen meiner Forschungsdaten, welche des Öfteren sehr hilfreich für die Interpretation waren, möchte ich mich besonders bei Dr. Friedrich Schöppler, Holger Hartleb und Florian Späth bedanken.

Stefan Kupka danke ich für die REM-Aufnahmen seiner selbst hergestellten CNT-Probe, Tilman C. Hain für die Messung von PLE-Karten und Han Li für seine Hilfe bei der Herstellung und Untersuchung gelfreier Nanorohrfilme. Katrin Arnold und Jens Giegerich möchte ich für ihr Interesse und ihre gute Zusammenarbeit während der Bachelorarbeit bzw. des Forschungspraktikums danken, was dementsprechend auch zu einigen interessanten Ergebnissen für die vorliegende Arbeit führte. Im Zusammenhang mit Katrins Arbeit war auch die gute Kooperation mit Martin Pfeffermann aus dem AK Würthner sehr wichtig.

Felix Bergler möchte ich vor allem dafür danken, dass er des Öfteren sein Auto zum Getränke holen zur Verfügung gestellt hat, da ich es ansonsten alleine nicht geschafft hätte unseren Getränkedienst innerhalb des Arbeitskreises aufrecht zu erhalten.

Für die abendlichen Freizeitgestaltungen, unter anderem in Form von Kinobesuchen, Spiele- oder Fußballabenden, möchte ich mich bei Tilman C. Hain, Holger Hartleb, Nicolas Rühl und Sabine Stahl recht herzlich bedanken.

Auch das sehr angenehme Arbeitsklima innerhalb der Gruppe trug sehr zum erfolgreichen Abschluss meiner Dissertation bei. In diesem Zusammenhang geht mein Dank deshalb an die bisher noch nicht erwähnten Daniel Schilling, Frank Brunecker, Christoph Mann und Imge Namal sowie die ehemaligen Mitglieder des Arbeitskreises Frederik Knigge, Andreas Muzha, Thomas Stocker, Jinbo Pang, Caroline Rider-Dobson, Dr. Dominik Stich und Dr. Kristin Kröker.

Auch die Hilfsbereitschaft der technischen Angestellten Belinda Böhm, Sabine Fuchs und Sabine Stahl zum Beispiel beim Bestellen von Chemikalien waren für das Gelingen der Arbeit von großer Bedeutung. Sabine Stahl danke ich besonders für ihre gute Zusammenarbeit bei den Vergleichsmessungen zwischen Beschallen und Schermischen. Sabine Walther war immer eine wertvolle Hilfe, wenn es um die Bewältigung bürokratischer Angelegenheiten wie Anträge, Verträge oder Terminvereinbarungen ging. Außerdem möchte ich ihr, wie auch Andrea Gehring, Peter Popp und Gudrun Mühlrath für die angenehme Zusammenarbeit bei der Erstellung und Pflege der Instituts- und Arbeitskreisinternetseiten danken.

Den Angestellten aus Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt möchte ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft und die vielen guten Ideen bei der Umsetzung von Messaufbauten und auch bei Problemen im Bereich präparativer Laborarbeiten danken. Wenn es um andere Dinge wie zum Beispiel eine Jalousie fürs Büro oder leere Gasflaschen im Labor ging war Peter Lang immer sofort zur Stelle.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die vielen nützlichen Hinweise oder auch inhaltlichen Verbesserungsvorschläge möchte ich mich bei Tilman C. Hain, Florian Späth, Felix Bergler, Holger Hartleb, Lisa Hötzel und Dr. Prisca Eckert bedanken.

Zuletzt geht mein tiefster Dank an Freunde und Familie, allen voran meine Eltern Gerhard und Luzia Hefner, welche mich in der gesamten Zeit des Studiums immer unterstützt haben und ohne deren moralische und auch finanzielle Hilfe mein Studium nicht möglich gewesen wäre.