



Sabine Greßler, René Fries,
Myrtill Simkó*

Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes) – Teil I: Grundlagen, Herstellung, Anwendung

Zusammenfassung

Kohlenstoff ist die Grundlage des Lebens auf der Erde und weist von allen chemischen Elementen die größte Vielfalt an Verbindungen auf. Bereits elementarer Kohlenstoff kommt in mehreren sehr unterschiedlichen Strukturformen vor, zu denen Diamant, Graphit, Fullerene und Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon nanotubes, CNTs) gehören. Letztere sind weithin bekannte und vielversprechende Nanomaterialien. Zu ihren außergewöhnlichen Eigenschaften gehören hohe Beständigkeit, Zugfestigkeit und elektrische Leitfähigkeit in Verbindung mit sehr geringem Gewicht. Weltweit werden Kohlenstoff-Nanoröhrchen bereits in zahlreichen Industriebetrieben hergestellt, wobei die Herstellung mittels CVD-Verfahren (Chemische Gasphasenabscheidung) derzeit die größte Bedeutung hat. CNTs finden derzeit Anwendung als Zusatz zu verschiedenen Kunststoffen im Bereich der Elektronik, im Automobilbau, der Schifffahrt oder zur Herstellung von Sportgeräten. In Zukunft sollen CNTs insbesondere in der Energie- und Umwelttechnik Einsatz finden, etwa für verbesserte Batterien und für Solar- oder Brennstoffzellen, aber auch in der Bauindustrie, z. B. für Hochleistungsbeton oder für den Arzneimitteltransport in der Medizin.

* Korrespondenzautorin

Einleitung

Wegen ihrer einmaligen physikalischen Eigenschaften gelten Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon nanotubes, CNTs) als eines der wichtigsten Materialien des 21. Jahrhunderts. Nanoröhrchen bestehen aus graphitartigem Kohlenstoff. Sie haben einen Durchmesser von etwa 1 bis 100 Nanometer (nm) und können bis zu einigen Mikrometern oder gar Millimetern lang werden. Es gibt einwandige und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen. CNTs besitzen ungewöhnliche mechanische und elektrische Eigenschaften und eignen sich für zahlreiche Anwendungen. Wegen der hohen Stromdichten, die man in CNTs erreichen kann, wird bereits an der nächsten Chipgeneration, an schnellen und verlustarmen Transistoren für hoch integrierte Schaltungen und an neuen Bauelementen geforscht. Andere Arbeitsgruppen beschäftigen sich mit der Entwicklung von chemischen und biologischen Sensoren auf CNT-Basis, mit transparenten Elektroden für Solarzellen und Leuchtdioden, mit Membranen für Brennstoffzellen, mit CNT-Anwendungen auf Leiterplatten u. v. a. m. CNTs wecken einerseits Hoffnungen auf innovative Anwendungen von der Technik bis hin zur Medizin und versprechen damit auch ein erhebliches wirtschaftliches Potenzial. Dieses Dossier gibt eine Übersicht über Grundlagen, Herstellungsverfahren und Anwendungsbereiche von CNTs.

Kohlenstoff und seine Strukturformen

Kohlenstoff ist die Grundlage des Lebens auf der Erde. Jedes lebende Gewebe ist aus organischen Kohlenstoffverbindungen aufgebaut. Die Atome dieses wichtigen Elements besitzen die Fähigkeit, sich miteinander und mit Atomen anderer Elemente zu komplexen Molekülen zu verbinden, so dass Kohlenstoff von allen chemischen Elementen die größte Vielfalt an Verbindungen aufweist. Bereits elementarer Kohlenstoff kommt in mehreren sehr unterschiedlichen Strukturformen (allotrope Modifikationen) vor (Abb. 1 auf der nächsten Seite).

- Eine bekannte Form reinen Kohlenstoffs ist der **Diamant**, in dem die Kohlenstoffatome eine Kristallstruktur bilden. Diamanten entstehen im Erdmantel unter hohem Druck und hohen Temperaturen und sind das härteste in der Natur vorkommende Material.
- 1970 wurde von dem Chemiker Eiji Osawa die Existenz einer neuen Strukturform von Kohlenstoff theoretisch berechnet, aber erst 15 Jahre später, 1985, wurden die kugelförmigen **Fullerene** entdeckt. Die bekanntesten, die sogenannten C₆₀-Fullerene („Buckyballs“), bestehen aus 60 Kohlenstoffatomen, welche in Sechs- und Fünfecken angeordnet sind. Aufgrund dieser Struktur ähneln C₆₀-Fullerene Fußbällen. Den Namen verdanken sie allerdings ihrer Ähnlichkeit mit Kuppeln des US-amerikanischen Architekten Richard Buckminster Fuller. Für die Entdeckung der Fullerene erhielten Curl jr. (USA), Sir Kroto (England) und Smalley (USA) 1996 den Nobelpreis für Chemie. Die Verwendung von Fullerenen etwa als Schmiermittel, Katalysatoren oder in der Medizin ist derzeit noch Gegenstand der Forschung.

- Eine weitere Form von Kohlenstoff ist **Graphit**, das aus mehreren übereinander liegenden, gitterartig aufgebauten Kohlenstoff-Schichten besteht. In der Natur ist Graphit relativ selten. Graphit wird aufgrund seiner hohen Temperaturbeständigkeit etwa als Dichtungsmaterial oder Schmiermittel eingesetzt. Am bekanntesten ist jedoch die Verwendung in Bleistifftminen.
- Eine Lage Graphit, die nur aus einer einzigen gitterartig vernetzten Schicht aus Kohlenstoffatomen besteht, wird **Graphen** genannt. Bekannt sind graphenartige Strukturen seit den 1960er Jahren, allerdings war es bis vor wenigen Jahren nicht möglich, eine solche Schicht zu isolieren. Das gelang erst 2004 Andre Geim und Konstantin Novoselov von der Universität von Manchester (UK), wobei sie Klebeband verwendeten, um dünne Schichten von einem Graphitkristall abzulösen⁴. Für ihre „bahnbrechenden Experimente betreffend das zweidimensionale Material Graphen“ erhielten Geim und Novoselov den Nobelpreis für Physik 2010. Mittlerweile gibt es auch weiterentwickelte technische Methoden und es ist bereits möglich, Graphen-Lagen in einer Breite von 70 cm herzustellen. Graphen weist erstaunliche Eigenschaften auf. Es ist transparent, 100fach stärker als der stärkste Stahl und hat eine sehr hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit. Diese besonderen Eigenschaften machen Graphen interessant für eine Reihe von Anwendungen, die derzeit in Entwicklung sind, zum Beispiel transparente „Touch Screens“, Leuchtpaneele oder Solarzellen. In Kunststoffe eingearbeitet eröffnet Graphen neue Möglichkeiten für Materialien, die gleichzeitig besonders widerstandsfähig und sehr leicht sind, etwa für Satelliten- oder Flugzeugbau.

Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Während Diamant eine starre, nicht verformbare Kristallstruktur aufweist, lässt sich das flexible Graphen krümmen und sogar zu einem Zylinder formen (Abb. 2). Solche „aufgerollten“ Formen des Kohlenstoffs werden als Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNTs) bezeichnet⁵. Man unterscheidet einwandige CNTs (Single-Walled CNT, SWCNT), die nur aus einer aufgerollten Graphitschicht bestehen und einen Durchmesser bis zu 3 nm aufweisen, und mehrwan-

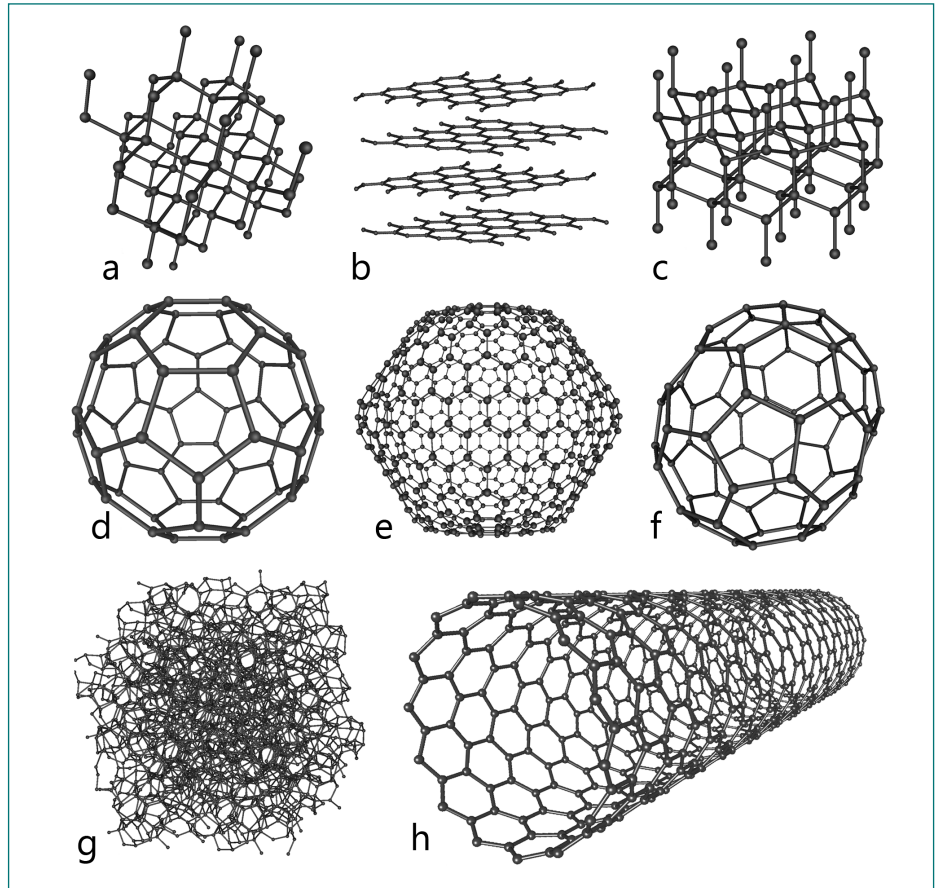


Abbildung 1: Beispiele der verschiedenen Strukturformen des Kohlenstoffs. a.) Diamant; b.) Graphit; c.) Lonsdaleit (hexagonaler Diamant); d.) Buckminster-Fulleren (C60); e. C540, f. C70; g.) Amorpher Kohlenstoff, h.) Nanoröhrchen²

dige CNTs (Multi-Walled CNT, MWCNTs), die aus mehreren, konzentrisch ineinander verschichteten Graphitröhrchen bestehen⁶ und Durchmesser bis zu etwa 100 nm erreichen können. Je nach Aufrollrichtung (dem Aufrollvektor) entstehen unterschiedliche Modifikationen, die andere elektrische Eigenschaften aufweisen. SWCNTs können je nach Aufrollvektor entweder den Charakter von Metallen annehmen und elektrisch leitend sein, sich wie ein Halbleiter verhalten oder nichtleitend sein. MWCNTs erreichen mindestens die Leitfähigkeit von Metallen. Entdeckt wurden die CNTs 1991 von Sumio Iijima⁷. Ebenso wie die Fullerene kommen CNTs auch natürlich als Produkte von Verbrennungsprozessen in der Umwelt vor, sie sind also keine „Erfindung“ des Menschen. Diese Materialien wurden nämlich in Eisbohrkernen mit 10.000 Jahre alten Proben nachgewiesen⁸.

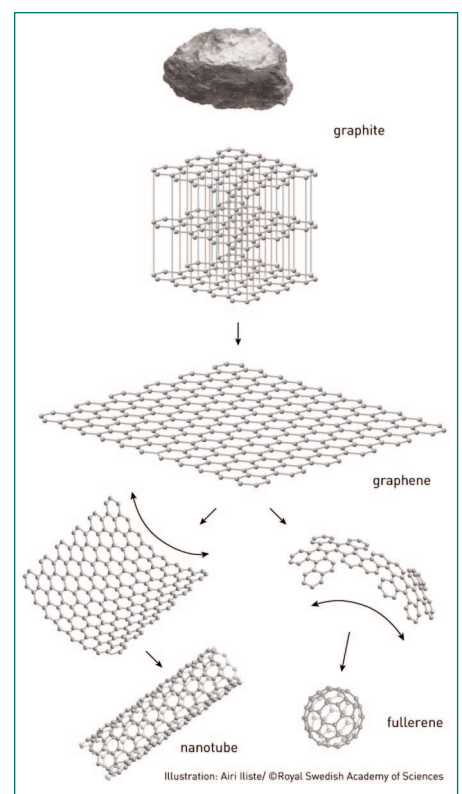


Abbildung 2: Kohlenstoff-Nanoröhrchen, wie auch Fullerene, bestehen im Prinzip aus aufgerollten Schichten von Graphen¹

CNTs weisen neben elektrischen auch besondere thermische und mechanische Eigenschaften auf, die sie interessant für die Entwicklung neuer Materialien machen^{5; 6; 9}:

- CNTs sind **elektrisch leitfähig** (MWCNTs immer; SWCNTs in Abhängigkeit von ihrer Aufrollrichtung)
- die **mechanische Zugfestigkeit** kann das mehr als 400-fache von Stahl erreichen
- CNTs sind **sehr leicht** – die Dichte beträgt etwa ein Sechstel der des Stahls
- die **Wärmeleitfähigkeit** ist besser als die von Diamant – dem besten bisher bekannten Wärmeleiter
- CNTs weisen ein sehr **großes Aspektverhältnis** auf, d. h. bezogen auf ihre Länge sind sie extrem dünn
- sie sind genau wie Graphit **chemisch sehr stabil** und widerstehen praktisch jeder chemischen Einwirkung, sofern sie nicht gleichzeitig hohen Temperaturen und Sauerstoff ausgesetzt werden. CNTs sind also extrem korrosionsbeständig
- der **leere Innenraum** von CNTs kann mit verschiedenen nanoskaligen Materialien gefüllt werden, die somit separiert und von der Umgebung abgeschirmt werden können.

Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind von den sogenannten Kohlenstoff-Nanofasern (CNFs) zu unterscheiden, auch wenn in der Literatur die beiden Begriffe oft synonym verwendet werden. CNFs sind zumeist einige Mikrometer lang und haben einen Durchmesser von etwa 200 nm. Carbon-Fasern werden schon seit Jahrzehnten zur Verstärkung in Verbundmaterialien eingesetzt (z. B. Bootsbau, Luft- und Raumfahrt, Sportgeräte, etc.).

CNFs weisen nicht die gitterartige Struktur von CNTs auf, sondern bestehen aus einer Mischung verschiedener Formen von Kohlenstoff bzw. aus mehreren Lagen von Graphit, die in verschiedenen Winkeln übereinander auf amorphen (die Atome nehmen keine geordnete Struktur an) Kohlenstoff gestapelt sind. CNFs besitzen ähnliche Eigenschaften wie CNTs, weisen aber aufgrund ihrer variablen Struktur eine geringere Zugfestigkeit auf und sind innen nicht hohl.

Herstellung

Zur Herstellung von CNTs stehen derzeit drei Verfahren zur Verfügung: die Lichtbogensynthese, die Laserverdampfung von Graphit und die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Bei den beiden erstgenannten Verfahren wird Graphit elektrisch bzw. mit Hilfe eines Lasers verbrannt und die in der Gasphase entstehenden CNTs werden abgeschieden. In allen drei Verfahren ist der Einsatz von Metallen (z. B. Eisen, Kobalt, Nickel) als Katalysatoren notwendig. Das CVD-Verfahren hat derzeit die größte Bedeutung, da es die Herstellung größerer Mengen von CNTs unter besser kontrollierbaren Bedingungen erlaubt und kostengünstiger ist³. Bei der CVD wird ein kohlenstoffhaltiges Gas (z. B. Kohlenmonoxid oder Ethen) über einen Katalysator geleitet, an dem die CNTs gebildet werden (Abb. 3). Aus den eingesetzten Katalysatorpartikeln werden zunächst kleine Sekundärpartikel von der Größe des Durchmessers der CNTs gebildet, an denen das Wachstum der Nanoröhrchen erfolgt. Dabei liegt das Katalysatorpartikel entweder an der Spitze oder an der Basis der entstehenden

den Nanoröhrchen. Das Wachstum kommt zum Erliegen, wenn das Katalysatorpartikel durch die Bildung einer Kohlenstoffhülle deaktiviert wird. Man unterscheidet zwischen rein katalytischen und plasmaunterstützten CVD-Verfahren. Letztere benötigen etwas niedrigere Temperaturen (200-500°C) als katalytische Verfahren (bis 750°C) und zielen auf ein „rasenartiges“ Wachstum der CNTs ab^{5; 6}. Strukturdefekte und Verunreinigungen, wie z. B. Rückstände der metallischen Katalysatoren, verändern das physikalisch-chemische Verhalten der CNTs, weshalb diese mittels verschiedener Verfahren (z. B. Säurebehandlung oder Ultraschall) am Ende des Herstellungsprozesses gereinigt werden müssen³.

Anwendungsbereiche

Den CNTs wird das Potenzial zugesprochen, völlig neue Werkstoffe und Produkte hervorzubringen, deren Eigenschaften mit bisheriger Technologie nicht realisierbar waren. Es wird sogar von einem „Megatrend“ in der Werkstofftechnologie gesprochen¹⁰. Weltweit werden große Anstrengungen unternommen, die besonderen Eigenschaften von CNTs für neue Materialien und Produkte nutzbar zu machen und in einigen Bereichen konnte dies schon realisiert werden. Tabelle 1 gibt einen Überblick über Beispiele bereits verfügbarer Anwendungen sowie solcher, die sich derzeit in Erforschung und Entwicklung befinden. Insbesondere als Zusatz zu Kunststoffen finden CNTs derzeit Verwendung. Gehandelt werden CNTs als Pulver (Abb. 4), also in stark verknäuelter, agglomerierter Form. Damit CNTs aber ihre besonderen Eigenschaften entfalten können, ist eine Verinselung und gleichmäßige Verteilung im Trägermaterial notwendig. Dies stellt eine große technische Herausforderung dar, der mittels spezieller Methoden aus der Verfahrenstechnik begegnet wird¹¹. Weiters ist auch eine chemische Verbindung der CNTs mit dem Trägermaterial, z. B. einem Kunststoff, notwendig. Dazu werden die CNTs funktionalisiert, d. h. ihre Oberfläche wird chemisch so angepasst, dass sie in die unterschiedlichen Materialien und für die jeweilige Verwendung optimal eingearbeitet werden können.

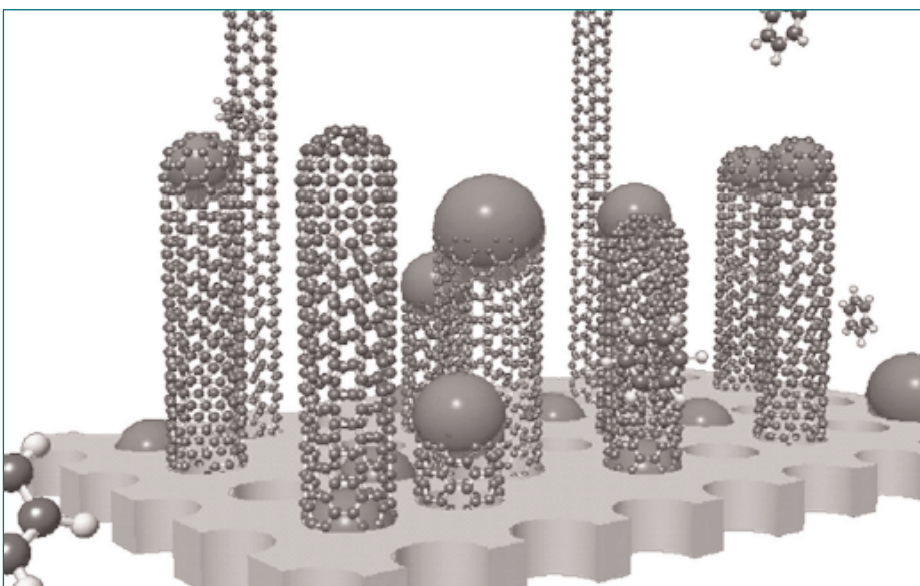


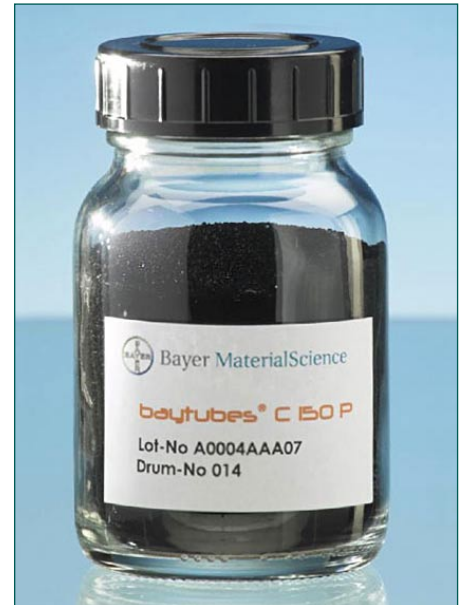
Abbildung 3:
Schematische Darstellung des Wachstums von CNTs an Katalysatorpartikeln bei der Herstellung mittels CVD³

Kohlenstoff-Nanoröhrchen lassen sich auch zu Fasern verspinnen¹², die in Zukunft nicht nur für spezielle Textilien interessant sein können, sondern mit deren Hilfe auch ein besonders utopisches Projekt realisiert werden soll – der Weltraumlift¹³.

Tabelle 1: Beispiele zur Anwendung von CNTs – realisiert und F&E

Materialien und Eigenschaften ¹⁴ :	Anwendungsbereiche:
Realisiert:	
Kunststoff-Granulate („Masterbatches“) mit CNTs als Additiv zur Herstellung elektrostatistisch ableitfähiger thermoplastischen Kunststoffe; Gewichtsreduktion, Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit	Elektronik: Verpackungsmaterial für Transport und Lagerung für integrierte Schaltkreise („IC-Trays“); Prüfsocket für Microchips; Transport- und Lagerungsbehälter für Halbleiterscheiben; Automobil: Treibstoffsystem-Komponenten, Kotflügel, Spiegelgehäuse, Türgriffe;
Silikonharze mit CNTs als Additive für Farben und Lacke; Erhöhung der Feuerbeständigkeit und Kratzfestigkeit; Oberflächenbehandlung von Metall, Beton, Holz, Ziegel und Holzfasernplatten;	Brandschutz: Flammensperre für Schaumstoff; Beschichtung von Kabeln und Drähten; Anti-Haftbeschichtung für Schiffe: gegen Aufwuchs von marinen Organismen (z. B. Muscheln)
Epoxidharze (duroplastische Kunststoffe) mit CNTs; Erhöhung der Strapazier- und Bruchfestigkeit, Antistatik; Gewichtsreduktion	Sportartikel: Fahrradrahmen, Hockey-, Tennis- und Golfschläger, Ski, Kajaks; Sportpfeile Schifffahrt: Masten und andere Teile von Segelschiffen; Luftfahrt: keine detaillierten Angaben verfügbar Energietechnik: Beschichtung von Rotorblättern von Windkraftanlagen Industriemaschinen: Industrieroboter-Arme
Forschung & Entwicklung¹⁵:	
Elektrisch leitfähige Tinten; bessere Leitfähigkeit und mechanische Beständigkeit	Energietechnik: Solarzellen
Bipolar- und Gasdiffusionsschichten	Energietechnik: Brennstoffzellen
Elektroden aus CNTs	Energietechnik: Lithium-Ionen-Batterien mit besserer Speicherkapazität;
Membrane mit CNT; höhere Energieeffizienz und Produktivität	Umweltechnik: Meerwasserentsalzung, Gastrennung von CO ₂
Ultraleichte Verbundwerkstoffe	Luft- und Raumfahrt, Automobil
Hochfeste Partikelschäume mit CNTs; Steigerung der Absorptionsfähigkeit von Deformationsenergie	Automobil: Erhöhung der Sicherheit von Karosserieteilen;
Kunststoffteile und Dichtungen auf Basis von Elastomeren mit CNTs; bessere Eigenschaften in Bezug auf Reibung, Schmierung und Verschleiß	Bauindustrie
Metalle mit CNTs	Automobil: Mechanisch hoch belastete Bauteile
Ultrahochleistungsbeton mit CNTs; Erhöhung der Stabilität und Elastizität	Bauindustrie: z. B. Hochhäuser, Brücken
Oberflächenfunktionalisierte, biokompatible CNTs für den zielgerichteten Arzneimitteltransport im menschlichen Körper („Drug delivery“) ¹⁶	Medizin: z. B. Krebstherapie
CNT-verstärkte Polymerkompositfasern und -gewebe; Fasern aus CNTs; Verbesserung der Widerstandsfähigkeit; Leitfähigkeit, Hydrophobie, Flammhemmung ¹⁷	Textilien: Antistatische und elektrisch leitfähige Textilien („Smart Clothes“); kugelsichere Westen, wasserabweisende und flammhemmende Textilien
Transistoren aus CNTs: schnellere und leistungsfähigere Schaltkreise	Elektronik: Computerchips

Abbildung 4:
Handelsübliche CNTs
(Bayer Baytubes, Bayer AG, Deutschland)



Anmerkungen und Literaturhinweise

- www.kva.se/en/pressroom/Press-releases-2010/The-Nobel-Prize-in-Physics-2010/.
- de.wikipedia.org/wiki/Kohlenstoff.
- Endo, M., Hayashi, T., Kim, Y. A., Terrones, M. und Dresselhaus, M. S., 2004, Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362, 2223-2238.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Griogrieva, I. V. und Firsov, A. A., 2004, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, 666-669.
- Klingeler, R., Kramberger, C., Müller, C., Pichler, T., Leonhardt, A. und Büchner, B., 2007, Funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren: Materialforschung in der Nanowelt, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universität Dresden* 56(1-2), 105-110.
- Jess, A., Kern, C., Schrögel, K., Jung, A. und Schütz, W., 2006, Herstellung von Kohlenstoff-Nanotubes und -fasern durch Gasphasenabscheidung, *Chemie Ingenieur Technik* 78(1-2), 94-100.
- Iijima, S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 56-58.
- Murr, L. E., Soto, K. F., Esquivel, E. V., Bang, J. J., Guerrero, P. A., Lopez, D. A. und Ramirez, D. A., 2004, Carbon Nanotubes and Other Fullerene-Related Nanocrystals in the Environment: A TEM Study, *Journal of Minerals, Metals and Materials Society* 56(6), 28-31.
- Holister, P., Harper, T. E. und Román Vas, C., 2003, *Nanotubes White Paper: CMP Cientifica*.

- ¹⁰ Inno.CNT, 2009, *Innovationsallianz CNT – Kohlenstoffnanomaterialien erobern Märkte*, im Auftrag von: Bundesministerium für Bildung und Forschung, Januar 2009, Düsseldorf: Innovationsallianz Carbon Nanotubes.
- ¹¹ *Nanotechnologie in Kunststoff. Innovationsmotor für Kunststoffe, ihre Verarbeitung und Anwendung.*, Nr. Band 15 der Schriftenreihe der Aktionslinie Hessen-Nanotech des Hessischen Ministeriums f. Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung.
- ¹² Li, Y.-L., Kinloch, I. A. und Windle, A. H., 2004, Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibres from Chemical Vapor Deposition Synthesis, *Science* 304, 276-278.
- ¹³ www.liftport.com.
- ¹⁴ www.nanocyl.com, www.baytubes.com und www.amroy.fi.
- ¹⁵ www.inno-cnt.de.
- ¹⁶ Liu, Z., Tabakman, S., Welscher, K. und Dai, H., 2009, Carbon Nanotubes in Biology and Medicine: in vitro and in vivo Detection, Imaging and Drug Delivery, *Nano Res.* 2(2), 85-120.
- ¹⁷ Siegfried, B., 2007, *NanoTextiles: Functions, nanoparticles and commercial applications*, Dezember 2007: EMPA.

IMPRESSUM:

Medieninhaber: Österreichische Akademie der Wissenschaften; Juristische Person öffentlichen Rechts (BGBl 569/1921 idF BGBl I 130/2003); Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien

Herausgeber: Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA); Strohgasse 45/5, A-1030 Wien; www.oeaw.ac.at/ita

Erscheinungsweise: Die NanoTrust-Dossiers erscheinen unregelmäßig und dienen der Veröffentlichung der Forschungsergebnisse des Instituts für Technikfolgen-Abschätzung im Rahmen des Projekts NanoTrust. Die Berichte werden ausschließlich über das Internetportal „epub.oeaw“ der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/

NanoTrust-Dossier Nr. 022, März 2011: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier022.pdf

ISSN: 1998-7293



Dieses Dossier steht unter der Creative Commons (Namensnennung-NichtKommerziell-KeineBearbeitung 2.0 Österreich) Lizenz: creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/at/deed.de