

Herstellung und Nachweis von einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen im Chemieunterricht

Benedikt Lorbach, Moritz Plötzing, Meike Spiess

Im Mai 2004 nahmen wir im Fachbereich Chemie am Bundeswettbewerb *Jugend forscht* teil. Zielsetzung unserer Arbeit war die Erzeugung und der Nachweis von Kohlenstoffnanoröhrchen mit schulischen Mitteln. Für diese Arbeit wurden wir mit dem Bundes-sieg für die beste interdisziplinäre Arbeit ausgezeichnet.

1 Einleitung

In der Natur gibt es nur zwei Modifikationen des Kohlenstoffs: Graphit und Diamant. Eine dritte, die Fullerene, wurde im Jahr 1985 mittels Laserverdampfung von Graphit geschaffen. 1996 wurde ihre Entdeckung mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Fullerene sind Kohlenstoffverbindungen von mindestens 60 Atomen (C_{60}), die sich in 6er und 5er Ringen zusammenschließen und eine Kugel in der Art eines Fußballs formen. Aber trotz des hohen entgegengebrachten Interesses schafften die Fullerene es bisher nicht über den Status der Grundlagenforschung hinauszukommen. Hier scheinen die 1991 in Japan entdeckten Kohlenstoffnanoröhrchen es leichter zu haben. Nanoröhrchen (Nanotubes) bestehen aus aufgerollten Graphitschichten und können bei einem Durchmesser von nur ein bis zwei Nanometern bis zu mehrere Mikrometer lang werden. Sie sind somit die kleinsten bekannten röhrenförmigen Gebilde. Vom Aufbau her unterscheidet man zwei Arten: Multiwall- und Singlewall-Nanotubes. Wie der Name schon sagt, bestehen die Wände der Multiwall-Nanotubes aus mehreren Schichten, während die Singlewall-Nanotubes nur eine Wand haben. Einwandige Nanoröhrchen können, je nach Richtung des Aufrollvektors, entweder elektrisch leitfähig sein oder Halbleitereigenschaften besitzen.

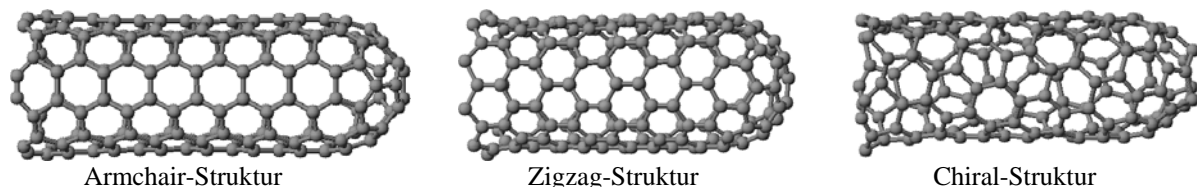


Abb. 1: Einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen mit unterschiedlicher Wicklungsstruktur

Insbesondere die Singlewall-Nanotubes haben uns bei unserer Jugend-forscht-Arbeit fasziniert, da es hier sehr weitreichende Verwendungsmöglichkeiten gibt. Bisher wurden zwar nur in wenigen Bereichen praktische Anwendungen realisiert, aber vieles deutet auf eine Revolution in der Materialforschung hin. So sind die Röhrchen, da sie technisch eindimensional sind, quasi ballistische Leiter und leiten sowohl Strom als auch Wärme ideal. Ein weiterer interessanter Punkt ist ihre hohe Stabilität bei geringem Gewicht. Verglichen mit Stahl wiegen sie nur 1/6 und sind ca. 500mal zugfester. Dabei richten sie sich sogar nach einer Verbiegung von 120° wieder in ihre ursprüngliche Position und „heilen“ kleinere Schäden in ihrem Gefüge selbst.

Zurzeit versuchen Forscher dieses neue Wundermaterial in Geräte zu integrieren. Dies wird wahrscheinlich als erstes in LCD-Displays, wo die Feldemitter ersetzt werden, passieren. Große Firmen wie IBM arbeiten im Moment daran ganze Stromkreise aus Nanoröhrchen zu

bauen und wollen es so schaffen, die fast ausgereizte Silizium-Technologie zu ersetzen. So hat Infineon vor kurzer Zeit den ersten Prototypen eines leistungsfähigen Transistors vorgestellt. Andere Institute setzen aus Nanoröhrchen so genannte „Bucky Papers“ zusammen, die sich durch zufügen von Elektronen strecken, und bauen mit ihnen neuartige „künstliche Muskeln“ (Aktuatoren). Doch auch andere Ideen, wie z.B. neuartige Detektoren für verschiedenen Gase scheinen mit Nanoröhrchen realisierbar zu sein.

Gründe, um dieses aktuelle Thema im Chemieunterricht aufzugreifen, gibt es also mehr als genug. Doch welche Experimente kann man hierzu mit schulischen Mitteln machen?

2 Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen

Es gibt viele verschiedene Möglichkeiten Kohlenstoffnanoröhrchen herzustellen. Die drei wichtigsten Methoden sind:

1. Die Laser-Methode: Bei dieser Methode wird ein Graphitblock unter Schutzgasatmosphäre mit einem starken Laser beschossen. Der hierbei abgelöste Kohlenstoff kann sich zu Nanoröhrchen formen. Da für diese Methode jedoch ein starker, normalerweise nicht an einer Schule zur Verfügung stehender Laser benötigt wird, ist diese Methode für den Unterricht gänzlich ungeeignet.
2. Die CVD-Methode: Ein Substrat, beispielsweise ein Siliziumstück, wird mit einem Katalysator wie Eisen, Nickel oder Cobalt präpariert und in einen großen Ofen gelegt. In diesen Ofen wird ein kohlenstoffhaltiges Gas (Acetylen) geleitet und bei 800°C zersetzt. An den einzelnen Katalysatorpartikeln auf der Oberfläche des Siliziums kann sich der freigesetzte Kohlenstoff ansetzen und zu Nanoröhrchen formen. Aufgrund des großen Ofens und der Explosionsgefahr des Gases Acetylen ist aber auch diese Methode nicht für den Schulunterricht geeignet.
3. Die Lichtbogen-Methode: Diese Methode hat sich für uns und den normalen Schulunterricht als am geeignetsten erwiesen.

Hierbei wird mit 2 Graphitstäben ein Lichtbogen erzeugt. In ihm wird aufgrund der hohen Temperatur der Kohlenstoff atomisiert. Damit sich die Kohlenstoffatome miteinander verbinden und so Nanoröhrchen formen können, muss man mit Hilfe von Gasen wie Helium oder Argon eine Schutzgasatmosphäre erzeugen. Ohne dieses Schutzgas würde der Kohlenstoff sofort zu CO_2 oxidieren und es könnten sich keine Röhrchen bilden.

Um nun Singlewall-Nanotubes herzustellen, muss ein Katalysator in die Reaktion mit eingebracht werden. Hierzu verwendeten wir ein Gemisch aus Nickel-, Yttrium- und Kohlenstoffpulver im Gewichtsverhältnis 1:1:1. Diese Stoffe sowie die benötigten reinen Graphitstäbe (99,999...%) sind im Chemikalienfachhandel erhältlich. Die Graphitstäbe sollten einen Durchmesser von 6 mm haben, sodass man mit einem Bohrer (Durchmesser: 1,7 mm) entlang der Längsachse hinein bohren kann. In das gebohrte Loch füllt man den Katalysator, wobei man diesen zwischendurch mit dem Bohrer fest in den Stab drücken muss, da er sonst herausfallen würde.



Abb.2: Angebohrte Graphitstäbe

Nachdem wir die Graphitstäbe entsprechend präpariert hatten, machten wir uns an den Bau der Lichtbogenkammer. Hierzu stand uns ein ausrangiertes Stahlrohr von der Universität Bonn zur Verfügung. Für dieses fertigten wir auf der Drehbank für jede Seite eine 4 mm dicken Aluminiumplatte [Abb. 3, (1)]. Die Nachführung der Graphitstäbe zur Aufrechterhaltung des Lichtbogens musste von den Aluminiumplatten elektrisch isoliert und zudem luftdicht sein. Dazu drehten wir zuerst ein 4 cm großes Loch zentral aus den Aluminiumplatten und presste einen Kunststoffzylinder (2) ein. In die Mitte des Zylinders bohrten wir eine Führung für die 16 mm großen Stahlstangen (3), an deren Spitzen die Graphitelektroden (4) befestigt werden können. Zum Abdichten wurde jetzt noch in eine eingefräste Nut noch ein O-Ring (5) eingesetzt und die Konstruktion mit einer Aluminiumplatte (6) zusammengepresst.

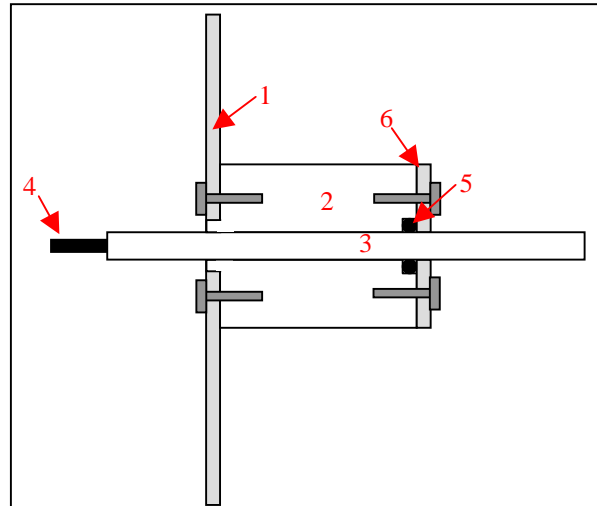


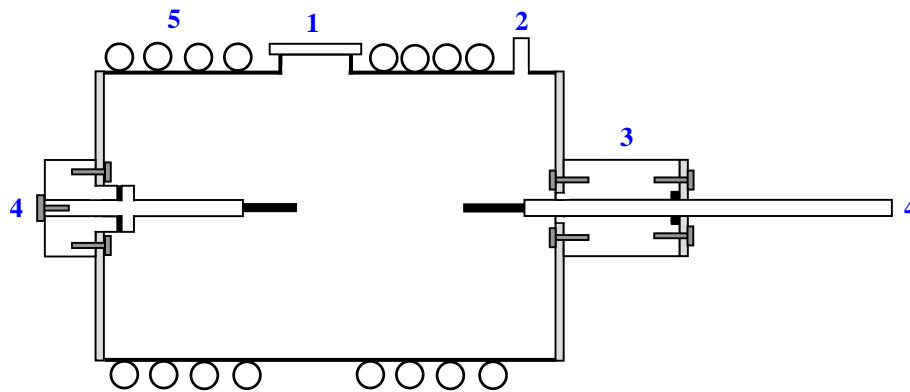
Abb. 3: Nachführeinrichtung für die Graphitelektroden

Die vordere und die obere Öffnung schlossen wir mit einer feuerfesten Glasscheibe, so dass wir während der Experimente in unsere Kammer schauen konnten. Als Anschlüsse für das Schutzgas und die Vakuumpumpe benutzten wir die an der Kammer vorhandenen Stutzen. Ein großes Problem war die Hitzeentwicklung, die sowohl das Vakuumfett als auch die Gummidichtungen schmelzen lies. Aus diesem Grund mussten wir die Kammer kühlen. Die Kühlung realisierten wir über ein Kupferrohr, welches wir um die Kammer wickelten und an die Wasserleitung anschlossen. Während der Experimente konnten wir jetzt Kühlwasser an der Kammer vorbei leiten. Zur Erzeugung des Lichtbogens benutzten wir ein Schweißgerät.



Abb. 4: Unsere fertige Lichtbogenkammer mit Kupferrohren zur Kühlung

Natürlich ist es nicht jedem Lehrer möglich, sich eine solch aufwendige Lichtbogenkammer zu bauen. Wenn man aber trotzdem einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen in ausreichender Menge herstellen will, so kann man sich auch eine etwas einfachere Kammer in einer Schlosserei bauen lassen. Hierzu benötigt man ein einfaches Stahlrohr, dass nur mit einem kleines Sichtfenster zur Kontrolle des Lichtbogens versehen wird. Wenn die Seitendeckel sauber gedreht sind, kann man eventuell auf Dichtgummis verzichten. Außerdem muss nur auf einer Seite eine Schiebevorrichtung (siehe Abbildung 3) für die Graphitstäbe vorhanden sein. Auf der anderen Seite kann der Graphitstab fest eingebaut werden. Der geringe Unterdruck von 660mbar kann man mit einer Wasserstrahlpumpe erzeugen und um den Lichtbogen zu zünden und aufrecht zu erhalten muss man noch nicht mal ein Schweißgerät besitzen. Den erforderlichen Strom liefert der Trafo einer Lichtbogenlampe, die an den meisten Schulen vorhanden ist.



- 1 kleines Sichtfenster
- 2 Anschluss für die Vakuumpumpe oder Wasserstrahlpumpe
- 3 Schiebevorrichtung
- 4 Anschluss für Schweißgerät oder Trafo der Lichtbogenlampe
- 5 Kupferrohr zur Kühlung

Abb. 5: Einfache Lichtbogenkammer im Schnitt

Falls man sich jedoch überhaupt keine Kammer bauen möchte, so kann man auch auf ganz einfache Weise einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen im Schulunterricht herstellen. Man hängt einen Blecheimer mit der Öffnung nach unten auf und flutet den Eimer mit Helium, während man die mit dem Katalysator gefüllten Graphitstäbe mit einem Schweißgerät im Eimer verdampft. Dabei bilden sich ebenfalls Nanoröhrchen in Form von schwarzen Spinnweben, welche sich im Eimer absetzen. Natürlich ist die quantitative Ausbeute nicht so hoch wie in den oben beschriebenen Lichtbogenkammern, jedoch ist es möglich, genügend Nanoröhrchen für einen experimentellen Nachweis herzustellen.



Abb. 6: Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen in einem Eimer

Vorsichtsmaßnahmen:

1. Schweißerschutzbrille tragen!
2. Nach jedem Brennvorgang sollte man einige Zeit warten, bis sich die Kammer abgekühlt hat und sich das schwarze Nanoröhrchengewebe abgesetzt hat. Bei der Entnahme der Proben sollte man eine Atemschutzmaske tragen und den Raum gut lüften. Zwar sind die entstehenden Nanoröhrchen fest mit dem Ruß im Kohlenstoffgewebe verbunden, jedoch kann man beim Umgang mit Nanopartikeln nie vorsichtig genug sein.

3. Nachweis von einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen

Das größte Problem bei der Herstellung von Nanoröhrchen ist, dass man diese mit einfachen schulischen Mitteln nicht sichtbar machen kann. Dazu benötigt man hochauflösende Elektronenmikroskope. Am Institut für Halbleitertechnik der RWTH Aachen stand uns ein Rasterelektronenmikroskop (REM) zur Verfügung. Mit ihm gelang der Nachweis, dass es sich bei den Proben, die wir in unserer Lichtbogenkammer hergestellt hatten, um Kohlenstoffnanoröhrchen handelte. Auf der Abbildung 7 sieht man deutlich neben Verunreinigungen lange Fäden, welche aus Bündeln unserer Nanoröhrchen bestehen.

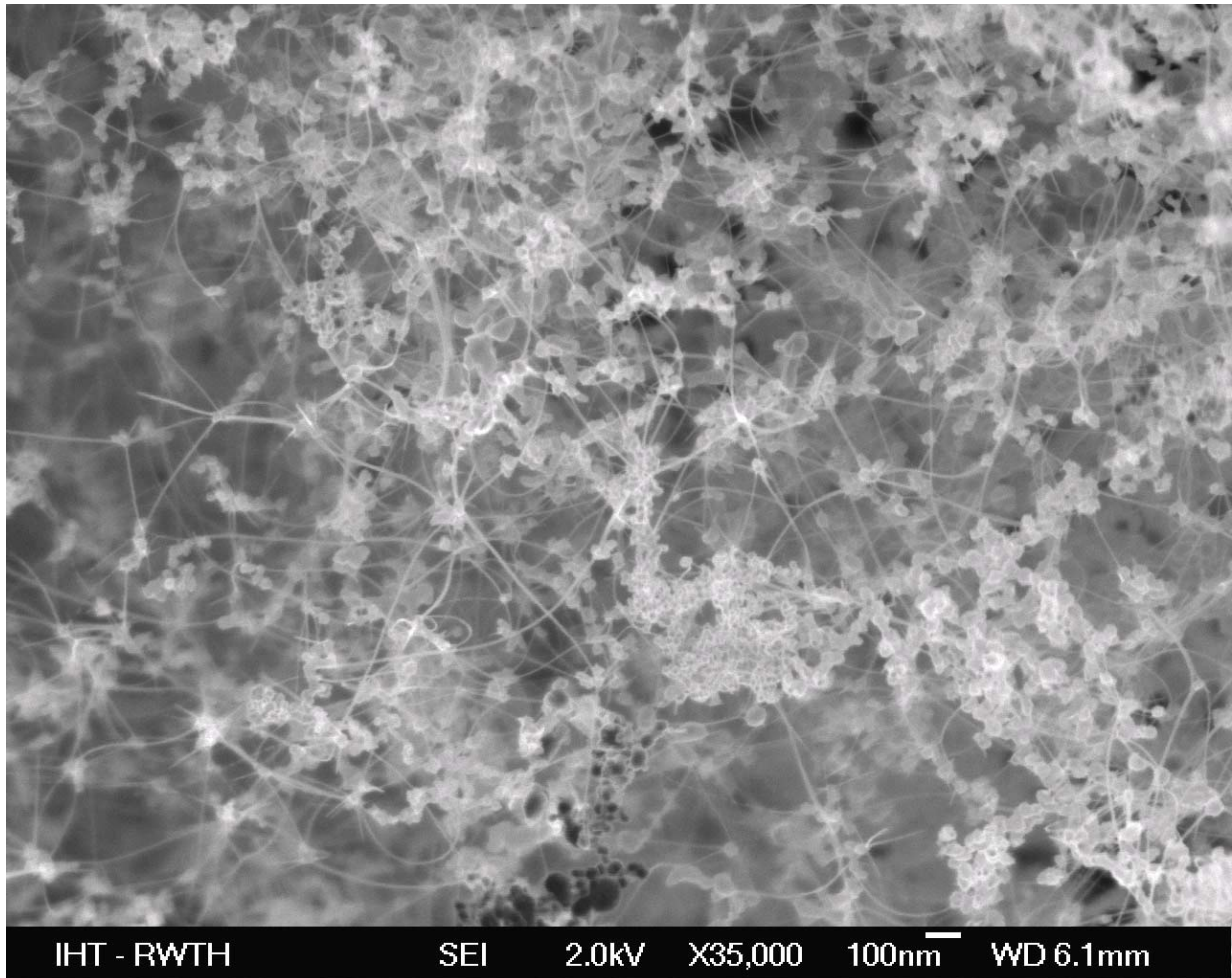


Abb. 7: REM-Aufnahme von Bündeln von Kohlenstoffnanoröhrchen zwischen Verunreinigungen

Den Beweis, dass wir wirklich einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen hergestellt haben lieferte uns freundlicherweise das Institut für Anorganische Chemie und Anorganische Materialforschung der Universität Bonn. Anhand der hier erstellten transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) konnten wir erkennen, dass die „Spaghettis“ auf den REM-Aufnahmen (siehe Abb. 7) Bündel aus Singlewall-Nanotubes sind (siehe Abb. 8). Auch einzelne Kohlenstoffnanoröhrchen mit einem Durchmesser von nur 1,4nm zeigten sich auf den TEM-Aufnahmen (siehe Abb. 9).

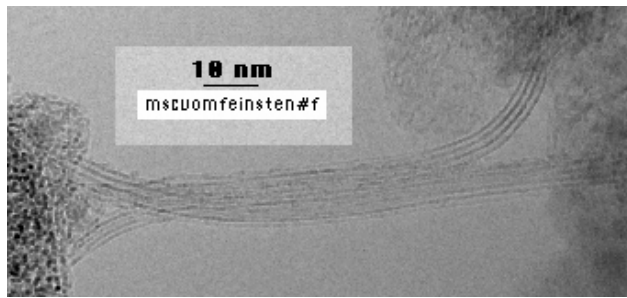


Abb. 8: TEM-Bild eines Bündels von Singlewall-Nanotubes

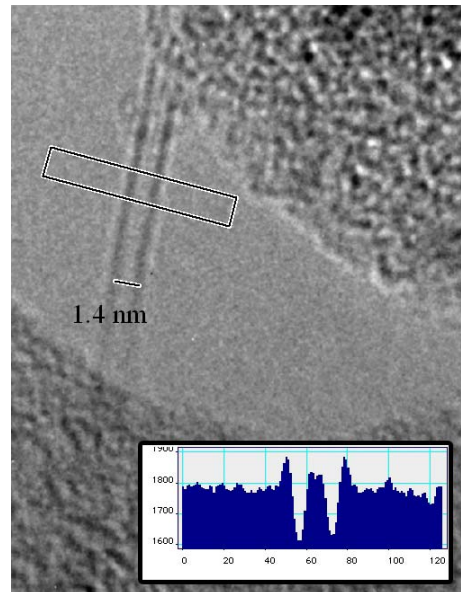


Abb. 9: Einzelnes Nanoröhrchen unter dem TEM

Mit den REM- bzw. TEM-Aufnahmen hatten wir nun den Beweis erbracht, wirklich einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen hergestellt zu haben. Da aber nicht jede Schule die Möglichkeit hat, solche Aufnahmen machen zu lassen, suchten wir nach einer Methode für einen indirekten Nachweis der Nanoröhrchen mit schulischen Mitteln.

Hierzu gibt es einmal die Möglichkeit ein sogenanntes „Bucky Paper“ herzustellen. Dieses Paper sollte im Idealfall aus reinen Nanoröhrchen bestehen, die miteinander verfilzen und so im Gegensatz zu normalem Kohlenstoff ein festes Papier bilden. Das aus der Lichtbogenkammer gewonnene Nanoröhrchenmaterial gaben wir in eine 2%igen Seifenlösung (einfaches Spülmittel) und versuchten die Nanoröhrchen im Ultraschallbad zu lösen. Anschließend saugten wir das Gemisch mit einer Wasserstrahlpumpe durch einen sehr feinen Filter (Porengröße: $0,5\mu\text{m}$). Unser so hergestelltes Bucky-Paper konnte uns aber von seiner Festigkeit her nicht überzeugen. Inzwischen wissen wir, dass die Herauslösung der Nanoröhrchen aus dem Kohlenstoffgewebe viel komplizierter ist, als wir es uns gedacht haben.



Abb. 10: Apparatur zur Herstellung eines Bucky-Papers

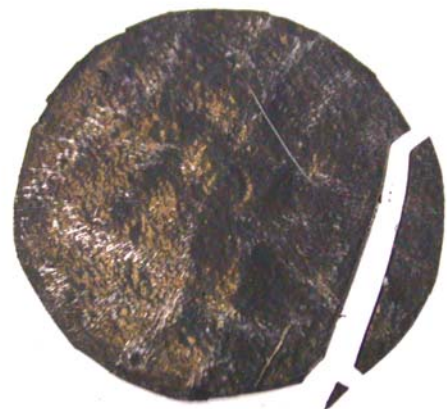


Abb. 11: Bucky-Paper, hergestellt aus unseren Proben

Aus diesem Grund wandten wir uns einem einfacherem, dafür aber auch viel spektakulärerem Versuch zu: Das gewonnene Material wird auf einen normalen Teller gelegt und mit Hilfe eines einfachen Kamerablitzes angeblitzt. Man sollte annehmen, dass nun nichts geschieht, denn durch einen Kamerablitz entsteht normalerweise nur eine geringe Hitze, die – wie man experimentell leicht zeigen kann - Kohlenstoffpulver nicht entzünden kann. Einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen entzünden sich jedoch explosionsartig (Abb. 12).

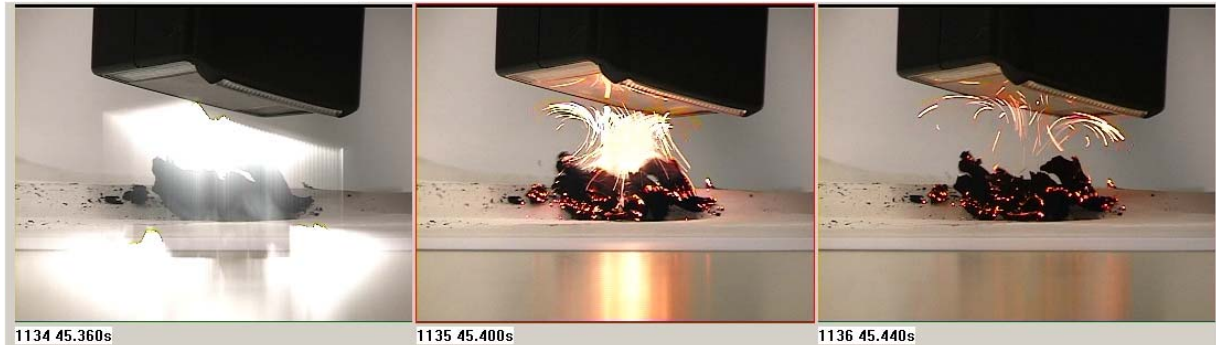


Abb. 12: Einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen werden durch einen Kamerablitz entzündet. Der zeitliche Abstand zwischen den Bildern beträgt 40 ms.

Singlewall-Nanotubes besitzen eine so hohe Wärmeleitfähigkeit, dass sich die Energie in ihnen sofort ausbreiten kann. Die Röhrchen werden durch diese Energie aufgerissen, sodass Sauerstoff von außen an den Kohlenstoffatomen angreifen kann. Die Nanoröhrchen verbrennen unter Bildung von CO_2 . Fullere sowie mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen können auf diese Weise nicht entzündet werden.

Wir hoffen, mit unserem Beitrag einen Weg aufgezeigt zu haben, wie man innerhalb einer Chemiestunde einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen experimentell erzeugen und nachweisen kann.

4. Literatur

1. Ajayan et al., **Nanotubes in a Flash - Ignition and Reconstruction**,
Science 2002 296: 705
2. Dresselhaus, Mildred S.; Dresselhaus, Gene; Avouris, Phaedon (Eds.)
Carbon Nanotubes – Synthesis, Structure, Properties and Applications
Springer-Verlag, Berlin 2001
3. **The Wondrous World of Carbon Nanotubes**
http://students.chem.tue.nl/ifp03/Wondrous%20World%20of%20Carbon%20Nanotubes_Final.pdf