

Spektroelektrochemie an einzelnen (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren



DISSERTATION

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

vorgelegt von Nicolas Rühl
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

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1 Elektronische Struktur von Metallen und Halbleitern	6
2.2 Das elektrochemische Potenzial	11
2.3 Die elektrochemische Doppelschicht	16
2.4 Potenzialeinflüsse auf einen Halbleiter	23
2.5 Elektrochemische Reaktionen an Halbleiteroberflächen	32
2.6 Elektronische Struktur von Kohlenstoffnanoröhren	36
3. Methoden und Aufbauten	39
3.1 Mikroskop- und Spektroskopie-Messaufbau	39
3.2 Herstellung einer mikrofluidisch-elektrochemischen Zelle	42
3.3 Aufbau eines Handschuhkastens	47
3.4 Vorbehandlung der Elektrolytlösungen	49
3.5 Vorbehandlung der mikrofluidisch-elektrochemischen Zelle	51
3.6 Cyclovoltammetrie	53
3.7 Chemische Gasphasenabscheidung	58
3.8 Kohlenstoffnanorohr-Probenpräparation	61
4. Ergebnisse und Diskussion	63
4.1 Spektroelektrochemie an einzelnen SWNTs	64
4.1.1 Das Redoxpotenzial einzelner (6,5)-SWNTs in DMF	68
4.1.2 Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die Größe des Redoxpotenzials	73
4.1.3 Einfluss von CNT-Strukturdefekten auf das anodische bzw. kathodische Potenzial	76
4.1.4 Statistische Auswertung des Redoxverhaltens von (6,5)-SWNTs	78
4.1.5 Breite der Flanken der Intensitätsabnahme	85

4.1.6	Quantenausbeute und Lösungsmodell	89
4.1.7	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	93
4.2	Spektroelektrochemie an SWNT-Ferrocen-Komplexen	95
4.2.1	Redoxverhalten des SWNT-Fc-Komplexes	97
4.2.2	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	105
4.3	Elektrochemie an SWNTs mit Wasser	107
4.3.1	Lösungsmittelabhängiger Vergleich der potenzialinduzierten PL-Intensitätsänderung	109
4.3.2	Licht- und Potenziabhängigkeit der SWNT-Wasser-Reaktion .	112
4.3.3	Kinetik der photo- und potenzialinduzierten SWNT- Wasser-Reaktion	117
4.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	123
4.4	Elektrochemie an SWNTs mit Ferrocen und Wasser	125
4.4.1	Zusammenfassung und Ausblick	129
4.5	CVD zur Synthese von SWNTs	130
4.5.1	Temperaturabhängigkeit	132
4.5.2	Durchflussabhängigkeit	135
4.5.3	Druckabhängigkeit	137
4.5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	140
5.	Zusammenfassung	141
6.	Summary	145
	Literaturverzeichnis	149
	Abbildungsverzeichnis	160
7.	Danksagung	166

Abkürzungsverzeichnis

ACCVD	Alkohol katalysierte chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl.</i> Alcohol Catalytic Chemical Vapour Deposition)
AE	Arbeitselektrode
AO	Atomorbital
Bp	Bandpass
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil (<i>engl.</i> charge-coupled device)
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.</i> carbon nanotubes)
CV	Cyclovoltammogramm
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl.</i> chemical vapour deposition)
DMF	Dimethylformamid
DOC	Natriumdeoxycholat
eh	Elektronen-Loch-Paare (<i>engl.</i> electron-hole-pair)
ET	Elektronenübertragung
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocen
Fccs	Ferrocencarboxylsäure
GE	Gegenelektrode
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>engl.</i> highest occupied molecular orbital)
InGaAs	Indiumgalliumarsenid
ITO	Indiumzinnoxid (<i>engl.</i> indium tin oxide)
MO	Molekülorbital
MWNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.</i> multi wall carbon nanotube)

NHE	Normalwasserstoffelektrode (<i>engl.</i> normal hydrogen electrode)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PL	Photolumineszenz
RE	Referenzelektrode
RedOx	Reduktion-Oxidation
ROI	Regionen von Interesse (<i>engl.</i> Region of Interest)
SCE	Kalomelektrode (<i>engl.</i> saturated calomel electrode)
SD	strahlungslose Desaktivierung
SuS	Oberflächenzustände (<i>engl.</i> surface state)
SWNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.</i> single wall carbon nanotube)
TEATB	Tetraethylammoniumtetrafluoroborat
TIRF	interne Totalreflexionsfluoreszenzmikroskopie (<i>engl.</i> total internal reflection fluorescence)
V	Volt
1D	eindimensional
3D	dreidimensional

1. Einleitung

In den letzten 20 Jahren sind den intensiv erforschten nanoskaligen Materialien ein signifikantes Anwendungspotenzial zugesprochen worden. Dementsprechend wird der Nanotechnologie allgemein “eine Schlüsselrolle für fast alle industriellen Anwendungsfelder beigemessen”.^{[1][2]} Dieses beträchtliche Interesse sowohl auf wissenschaftlicher als auch auf wirtschaftlicher Ebene beruht auf neuen physikalisch-chemischen Eigenschaften verbunden mit der nanoskaligen Dimension dieser Partikel. Beispiele hierfür sind ihre zum makroskopischen Verhalten unterschiedliche Magnetisierung, Adsorption und/oder elektronischen Struktur.

Auch wenn die Nanotechnologie in vielen Einsatzbereichen die hohen Erwartungen bis jetzt nicht immer erfüllen konnte, kann ihre zunehmend wichtige Rolle in der Solartechnik nicht mehr bestritten werden.^[3] Die Bedeutung dieser Sparte ergibt sich aus den Folgen des Klimawandels, der Ressourcenknappheit und Nuklearkatastrophen, womit auch die hohe finanzielle Förderung von über 100 Millionen Euro (2013) allein in Deutschland einhergeht.^[4] Der Einsatz von nanoskaligen Materialien in diesem Technologiebereich zielt auf eine verbesserte Leistung und Umwandlungseffizienz von Fotovoltaik-Zellen bei gleichzeitiger Senkung der Kosten ab. Die kürzlich von Zhang *et al.* publizierten Ergebnisse sind ein Beispiel dafür, dass eine Reduzierung der Siliziumwaferschichtdicke einer Solarzelle bei gleichbleibendem Wirkungsgrad durch die Integration metallischer-Nanopartikel erreicht werden kann.^[5]

Eine besondere Nanostruktur, die auch außerhalb der Fotovoltaik auf wissenschaftlicher Ebene Aufsehen erregt hat, sind Kohlenstoffnanoröhren (*engl.* carbon nanotubes, CNT).^[6] Diese allotrope Kohlenstoffmodifikation hat durch ihre außergewöhnlichen physikochemischen Charakteristika, wie die ausgeprägte Temperaturstabilität und Leitfähigkeit in Verbindung mit dem hohen Aspektverhältnis, dazu geführt, dass deren Grundlagenforschung im hohen Maße vorangetrieben wurde.^{[7][8]} Aus den gewonnenen Erkenntnissen ist es gelungen, marktreife Produkte in Form leitfähiger Kunststoffe für den Einsatz im Automobil- und Flugzeugbau oder Polymerkomposite zur Stabilisierung von Highend-Sportgeräten zu entwickeln.^{[9][10]} Darüber hinaus

1. Einleitung

wird im elektrochemischen Bereich versucht das transparente Elektrodenmaterial Indiumzinnoxid (*engl.* Indium tin oxide, ITO) mit Kohlenstoffnanoröhren zu ersetzen. Gründe hierfür sind die Toxizität von Indium und dessen zunehmende Preissteigerung, zumal CNT-Elektroden energie- und rohstoffeffizienter hergestellt werden können.^{[11][12][13]}

Neben den genannten Anwendungsbeispielen wird auch beabsichtigt, Kohlenstoffnanoröhren in den Bereichen der Sensorik, Energiespeicherung und der Photovoltaik zu nutzen. Da die in diesen Systemen ablaufenden Prozesse meist auf der Basis von Elektronentransferreaktionen geschehen, ist eine grundlegende Kenntnis der elektronischen Struktur und der Modifikation durch Moleküle Voraussetzung für die Verwendung von CNTs in den oben genannten Einsatzbereichen. Erste Versuche zur Klärung der Struktur beschränkten sich dabei hauptsächlich auf theoretische Berechnungen anhand eines tight-binding-Ansatzes und auf optische Methoden.^{[14][15]} Aus der Kombination der hierdurch ermittelten Daten wurden die berechneten Van-Hove Singularitäten den gemessenen optischen Übergängen zugeordnet.^{[16][17]} Allerdings wiesen weitere Untersuchungen darauf hin, dass die durch Lichtanregung generierten Elektronen-Loch-Paare aufgrund einer ausgeprägten Coulomb-Wechselwirkung und damit stabilisierenden elektrostatischen Kraft Exzitonen ausbilden. Daraus ergab sich zwanfläufig, dass der Übergang nicht der Energiedifferenz Valenz- Leitungsband entspricht.^[18]

Aus diesem Grund sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren über deren elektrochemische Aufladung zu bestimmen. Die Hoffnung hierbei war, dass Änderungen des Photolumineszenz-, des Absorptions- oder des Ramansignals als Sonde für den Vorgang der Elektronenaufnahme bzw. -abnahme in die ersten van-Hove Singularitäten dienen könnten.^[19] Jedoch zeigten die auf diese Weise ermittelten Werte eine starke Abweichung abhängig von der genutzten spektroskopischen Methode auf.^{[20][21][22]} Um diese Diskrepanz zu verstehen und die Güte der erhaltenen Werte einschätzen zu können, sind im Rahmen dieser Dissertation spektroelektrochemische Untersuchungen an einzelnen (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren durchgeführt worden. Hieraus konnte anschließend ein

1. Einleitung

Modell zum PL-Löschungsmechanismus durch Ladungsträger etabliert werden. Der entscheidende Unterschied zu den bisherigen Arbeiten ist dabei, dass die Messungen nicht an einem Ensemble, sondern auf Einzelpartikelbasis stattfinden. Hiermit ergeben sich entscheidende Vorteile: zum einen können Potenzialverluste innerhalb einer Filmschicht ausgeschlossen werden und zum anderen wird gewährleistet, dass exakt eine Chiralitätsspezies untersucht wird. Darüber hinaus ermöglicht eine solche Messtechnik die lokale Analyse von Effekten, die eine Auswirkung auf die elektronische Struktur und damit auch auf das elektrochemische Verhalten haben. Auf der Basis dieser Messergebnisse können wichtige Fragestellungen zum Einfluss intrinsischer Defekte bzw. des Umfeldes der CNTs erläutert werden. Außerdem kann mit Hilfe der intrapartikulären Analyse die dominierende Wechselwirkung in den verwendeten (6,5)-SWNTs (engl. single wall carbon nanotubes, SWNT) ermittelt werden. Damit werden beispielsweise die Ergebnisse aus den bisherigen Messungen von Bergler *et al.* zur Abhängigkeit der CNT-Photolumineszenz von der dielektrischen Umgebung und der Interaktion mit verschiedenen Tensidmolekülen erweitert.^[23] Weitere Erkenntnisse über die Interaktion von optisch angeregten (6,5)-SWNTs mit Molekülen wird durch die spektroelektrochemische Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren in einer ferrocenhaltigen Dimethylformamidlösung erhalten. In diesem Zusammenhang ermöglicht die Kombination der elektrochemischen Zelle mit einem mikrofluidischen System erstmals den direkten Vergleich zwischen einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre in An- und Abwesenheit von Ferrocen.

Wie bereits eingangs erwähnt ist eines der Forschungsziele an Kohlenstoffnanoröhren die Anwendung als Elektrodenmaterial. Potenzial besteht hierbei im Bereich der Wasserspaltung. Um eine effektive Nutzung von CNT-Elektroden zu ermöglichen, ist sowohl eine Klärung der elektronischen Strukturmodifikation durch die Interaktion mit dem Lösungsmittel Wasser als auch eine Untersuchung zur Stabilität bei Spannungsvariationen in diesem Solvens nötig. Die Bestimmung dieses Potenzialfensters ist von außergewöhnlicher Wichtigkeit und wird in der Literatur bisher nicht beschrieben. Daher bietet es sich an mit Hilfe der sensitiven Methode der PL-Spektroskopie in Kombination mit einer kontrollierten Ladungsübertragung

– wie sie durch die verwendete elektrochemisch-mikrofluidische Zelle ermöglicht wird – die Wechselwirkung Wasser-CNT zu analysieren. Dabei können durch die experimentelle Vorgehensweise der Potenzialsprungmethode, die Bestimmung der notwendigen Reaktionsparameter, die Evaluierung der Kinetik für die ablaufenden Prozesse und die Vorstellung eines Reaktionsmechanismus erfolgen.

Die Wahl geeigneter Kohlenstoffnanorohrproben stellt bei der Durchführung dieser Experimente eine maßgebliche Herausforderung. Wichtige Kriterien sind dabei zum einen eine hohe Quantenausbeute und damit geringe Defektdichte und zum anderen eine Länge der Röhren, die deutlich über dem Auflösungsminimum des verwendeten mikroskopischen Aufbaus liegt. CNT-Proben mit diesen Eigenschaften können durch den von Marujama *et al.* entwickelten CVD-Prozess erhalten werden.^[24] Neben der hohen erzielbaren Qualität des Endmaterials ergibt sich durch die Wahl von Ethanol als Kohlenstoffquelle eine verhältnismäßig ungefährliche Herstellungsmethode. Aus diesen Gründen heraus ist im Rahmen dieser Arbeit die notwendige Syntheseapparatur erstellt worden und eine Bestimmung über den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf das resultierende Produktgemisch durchgeführt worden. Hierdurch ergibt sich für die Zukunft im Arbeitskreis von Prof. Dr. Hertel eine flexible Probenpräparationsmöglichkeit entsprechend den experimentellen Vorgaben.

Zur besseren Verständlichkeit dieser Dissertation werden im ersten Kapitel zentrale Termini zu Halbleitern, Elektrochemie und Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt und erklärt. Hierauf aufbauend werden im dritten Kapitel die genutzten Methoden und die für die experimentelle Durchführung notwendigen Aufbauten beschrieben. In Kapitel 4.1 - Kapitel 4.4 werden anhand einer einzelmolekülspektroelektrochemischen Herangehensweise – d. h. durch Kombination der Einzelmolekülspektroskopie bei einer gleichzeitigen Potenzialkontrolle des Systems - das Reduktions-Oxidations-Verhalten einzelner Kohlenstoffnanoröhren dargelegt. Mit Hilfe der erhaltenen Daten werden die durch Umgebungseinflüsse verursachten Variationen ermittelt und erörtert, deren allgemeine Bedeutung anhand einer statistischen Auswertung der Reduktions- und Oxidationspotenziale mehrerer CNTs im Anschluss eruiert werden kann. Abschließend wird das Reaktionsverhalten zwischen Kohlenstoffnanoröhren in einer

1. Einleitung

ferrocenhaltigen und in einer wässrigen Lösung beschrieben und Erklärungsversuche für die vorliegenden Mechanismen gegeben.

Der Abschluss des Ergebnisteils mit Kapitel 4.5 bildet das Projekt zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren.

In den Kapitel 5 und Kapitel 6 findet sich eine zusammenfassende Übersicht über die einzelnen Messergebnisse und ihre Interpretationsmöglichkeiten.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Elektronische Struktur von Metallen und Halbleitern

Für ein Verständnis der an halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren ablaufenden elektrochemischen Prozesse ist eine allgemeine Erklärung einiger Festkörpereigenschaften notwendig. Der zentrale Fokus in diesem Kapitel liegt hierbei in der Erläuterung der elektronischen Struktur dieser Materialien anhand eines auf der Molekülorbitaltheorie basierenden Modells. Auf dieser Überlegung aufbauend werden die Begriffe der Bandstruktur und Bandlücke eingeführt und außerdem die Klassifizierung der Festkörper in Metalle, Halbleiter und Isolatoren vorgestellt. Im letzten Abschnitt wird dann das sogenannte Fermi-Potenzial definiert, dessen Größe die elektrochemische Reaktivität eines Stoffes bestimmt. Außerdem wird die Korrelation zwischen diesem Potenzial und der sogenannten Dotierung des Halbleiters aufgezeigt.

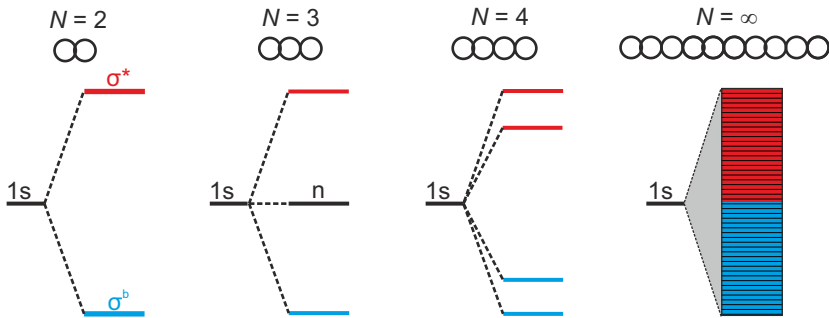


Abbildung 1: Entwicklung der Bandstruktur über die Kombination der einzelnen Atomorbitale ausgehend von einem aus $N = 2$ Atomen bestehenden Molekül.

Im Gegensatz zu einem molekularen System unterscheidet sich ein Festkörper unter anderem dadurch, dass nicht einzelne diskrete Energieniveaus vorliegen, sondern sich aufgrund der hohen Zustandsdichten sogenannte Energiebänder ausbilden.

Abbildung 1 zeigt schematisch, wie durch sukzessive Vergrößerung eines Moleküls bestehend aus N -identischen Atomen die Wechselwirkung der analog zunehmenden Anzahl an $1s$ -Atomorbitale (AO) zur Ausbildung einer Bandstruktur führt. So entstehen aus zwei AOs ein bindendes σ^b und ein antibindendes σ^* Molekülorbital (MO). Allgemein gilt, dass stets genauso viele Molekülorbitale gebildet werden, wie Atomorbitale zur Linearkombination zur Verfügung stehen. Entsprechend führt $N = 3$ zu einem zusätzlichen nichtbindenden MO und $N = 4$ zu einem vier Vierzentren-MO.^[25] Der energetische Abstand der Energieniveaus innerhalb der Bänder liegt für Metalle bei ca. 10^{-20} eV, sodass die Intradbandübergänge als quasikontinuierlich angesehen werden können.^[26]

Betrachtet man im Folgenden nicht nur die Wechselwirkung der $1s$ -Orbitale miteinander, sondern bezieht die $2s$ - und $2p$ -AOs von beispielsweise Lithium mit ein, resultiert ein Bandstrukturmodell wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt.¹

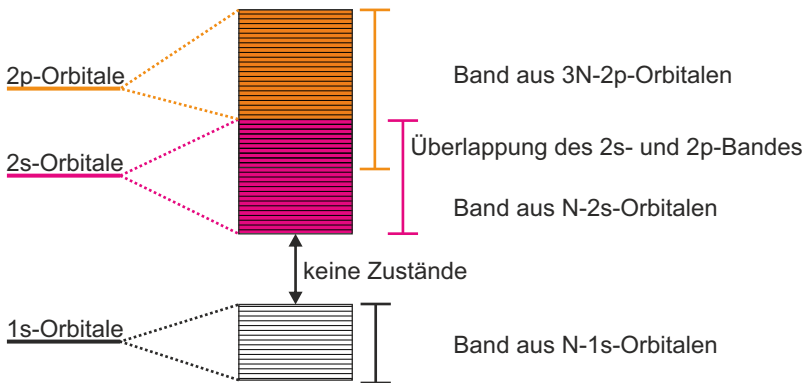


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Bandstruktur von Lithium. Als Resultat der Energiedifferenz der $1s$ - und $2s$ - Atomorbitale überlappen die aus der Linearkombination gebildeten Bänder nicht miteinander.^[25]

¹ Lithium bietet sich aufgrund seiner einfachen elektronischen Struktur als Beispiel an.

Der energetische Abstand der einzelnen Bänder aus den jeweiligen Orbitalen ergibt sich aus der Energiedifferenz der AOs zueinander und der Stärke der Wechselwirkung der Atome im Kristallgitter.^[25] So überlappen - im konkreten Fall von Lithium - die Bänder aus den 1s-AOs und den 2s-AOs nicht miteinander und bilden eine sogenannte Bandlücke mit einem energetischen Abstand E_g .

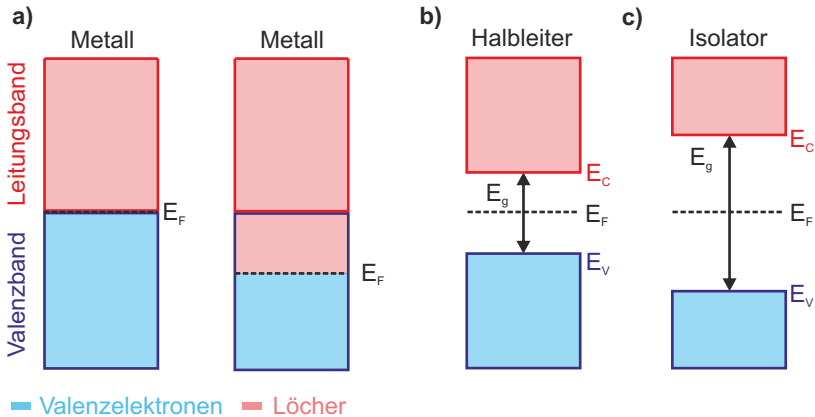


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Klassifizierung von Materialien nach ihrer Leitfähigkeit. a) Liegt das Fermi-Niveau innerhalb eines Bandes stehen den Elektronen bereits durch thermische Anregung unbesetzte Energiezustände zu ihrer Bewegung zur Verfügung. b), c) Aufgrund der Größe der Bandlücke E_g zwischen Leitungsband- E_C bzw. Valenzbandkante E_V und der Position des Fermi-Niveaus E_F ist ohne externe Einflüsse ein Elektronentransfer in das Valenzband vermindert (Halbleiter) bzw. nicht möglich (Isolator).^[25]

Liegt eine solche E_g bei Kombination der Valenzatomorbitale unter Bildung des Valenzbandes bzw. Leitungsbandes vor (siehe Abbildung 3 b), c)), wird das betrachtete Material bei $0.1 \text{ eV} < E_g < 4 \text{ eV}$ als Halbleiter bzw. bei $E_g > 4 \text{ eV}$ als Isolator klassifiziert.^[27] Diese Einteilung ergibt sich aus der mehr oder weniger stark gehemmten Leitfähigkeit dieser Stoffe und ist eine Folge der soeben beschriebenen Größe der Bandlücke sowie der Verteilung der Elektronen. Die Dispersion der Elektronen wird

erhalten – entsprechend der Vorgehensweise in Molekülen – durch das Auffüllen der Bänder mit Elektronen nach dem Pauli-Prinzip, wobei das höchste besetzte Niveau (*engl.* highest occupied molecular orbital, HOMO) im Festkörper als Fermi-Niveau bzw. als Fermi-Potenzial E_F bezeichnet wird (Siehe Abbildung 3 a)).^[28]

Für einen Halbleiter dagegen liegt E_F , nach Abbildung 3 b), zwischen E_C und E_V . Dies entspricht der Position der Fermi-Niveaus bei Hinzunahme der thermisch bedingten Dispersion der Elektronen, die über eine Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben wird. Ausgehend von einem intrinsischen – d. h. einem undotierten Halbleiter – wird die Elektronendichte n_e im Leitungsband über das Produkt der Zustandsdichten-Funktion $N(E)$ und der Fermi-Dirac-Funktion $f(E)$ beschrieben:

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} N(E) f(E) dE \quad (1)$$

Für $f(E)$ gilt weiterhin:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (2)$$

mit k als Boltzmann-Konstante. Für einen dreidimensionalen Halbleiter – unter der Annahme, dass $(E - E_F)/kT \gg 1$ gilt – folgt:

$$n_e = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (3)$$

mit N_C als Zustandsdichte innerhalb weniger kT über der Leitungsbandkante E_C .^[29] Analog kann diese Überlegung auch für die Löcherdichte n_h nahe der Kante des Valenzbandes E_V durchgeführt werden. Hieraus ergibt sich:

$$n_h = N_V \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (4)$$

mit N_V als Zustandsdichte nahe dieser Kante. Da von einem ungeladenen Halbleiter

ausgegangen wird, muss $n_e = n_h$ gelten, sodass E_F aus Gleichung (3) und (4) berechnet werden kann:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + kT \ln \left(\frac{N_C}{N_V} \right) \quad (5)$$

Für identische Zustandsdichten N_C und N_V liegt demnach E_F bei einem intrinsischen Halbleiter genau zwischen Valenz- und Leitungsband.² Die Bedeutung des Parameters E_F basiert auf folgendem Zusammenhang mit dem elektrochemischen Potenzial des Elektrons $\bar{\mu}_i$ in einer i -ten Phase:

$$E_F = \bar{\mu}_i \quad (6)$$

Der absolute Energiewert von $\bar{\mu}_i$ gibt die Triebkraft hinter einem Ladungstransfer zwischen zwei in Kontakt stehenden Phasen wieder und wird im Kapitel 2.2 ausführlich behandelt.

Da E_F von der Ladungsträgerdichte im betrachteten System abhängt, kann unter anderem durch eine Dotierung, d. h. durch Einbringen von Fremdatomen in die Gitterstruktur des Halbleiters, E_F verändert werden. Hierbei wird abhängig von der Art der zugeführten Fremdatome von einer n- bzw. p-Dotierung gesprochen, was mit einer Induktion von zusätzlichen Elektronen bzw. Löchern durch neue Donor- N_D bzw. Akzeptorzustände N_A gleichzusetzen ist. Beispielsweise wird ein aus Silizium – einem Element der 4ten Hauptgruppe - bestehender Halbleiter durch Austausch einiger Atome mit Arsen - einem Element der 5ten Hauptgruppe - n-dotiert - bzw. durch Austausch mit Gallium - einem Element der 3ten Hauptgruppe - p-dotiert. Dabei ist zu beachten, dass der Halbleiter elektrisch neutral bleibt. Für hochdotierte Materialien verändern sich außerdem die elektrischen Eigenschaften, so zeigt beispielsweise Indium-Zinn-Oxid, mit Zinn als Dotierungssubstanz ($N_D = 5.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), eine Leitfähigkeit von $\sigma = 1471 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$, sodass ITO als Ersatz für Metallelektroden in elektrochemischen Experimenten Verwendung findet.^{3 [30]}

² Das intrinsische Fermi-Niveau wird manchmal auch als E_{Fi} bezeichnet.

³ Neben der Leitfähigkeit von ITO ist die hohe Transparenz im sichtbaren Bereich ein Grund für die Verwendung dieses Materials in zahlreichen Experimenten bzw. technischen Anwendungen.

2.2 Das elektrochemische Potenzial

In Kapitel 2.1 wurde das Fermi-Potenzial eingeführt und dabei angemerkt, dass dieses dem elektrochemischen Potenzial des Elektrons $\bar{\mu}_i$ entspricht. In diesem Abschnitt soll nun allgemein die physikalische Bedeutung des elektrochemischen Potenzials geklärt werden, sowie dessen Beziehung zur Gibbs-Energie und der elektromotorischen Kraft ΔE . Hierfür eignet sich die Betrachtung eines Reduktions-Oxidations-Systems (RedOx) im Gleichgewicht, sodass auf thermodynamische Zusammenhänge zurückgegriffen werden kann. Abschließend werden die Definitionen des elektrochemischen Potenzials in einem Festkörper mit der in einer flüssigen Phase verglichen und deren Relation zueinander erläutert.

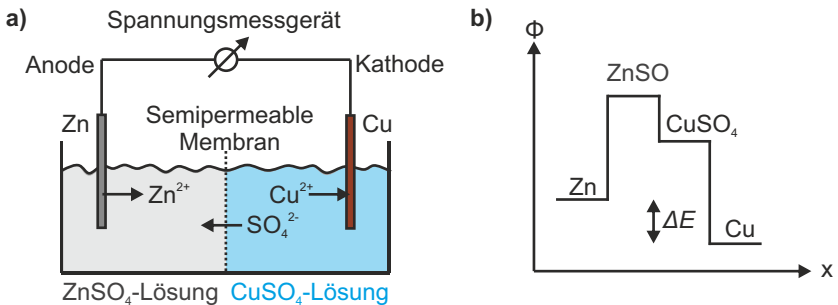
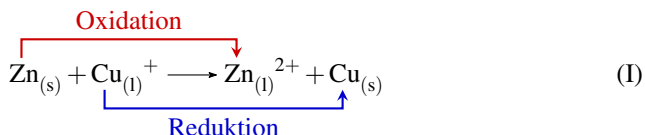


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Daniell-Elements und die dazugehörigen einzelnen Galvani-Potenziale. a) Ein Beispiel für eine galvanische Zelle ist das Daniell-Element. Durch das Anlegen einer Spannung an dieser Zelle kann die ablaufende Reaktion umgekehrt werden (Elektrolysezelle). Allgemeine Konventionen hierfür sind, dass eine negative Spannung (kathodische Polarisation) eine Reduktion induziert und eine positive (anodische Polarisation) eine Oxidation. Darüber hinaus gilt, dass stets die Reduktion an der Kathode und die Oxidation an der Anode stattfindet. b) Die absoluten Galvani-Potenziale Φ der einzelnen Elemente in einem System lassen sich nicht messen. Lediglich Potenzialunterschiede ΔE können beispielsweise durch ein Spannungsmessgerät detektiert werden.

In einer elektrochemischen Zelle bestehend aus zwei Metall-Elektroden (Zink bzw. Kupfer) und den jeweiligen Sulfat-Lösungen findet eine sogenannte oxidative bzw. reduktive Reaktion statt (siehe Abbildung 4 a)). Diese kann wie folgt beschrieben werden:



Für eine solche Redoxreaktion wird angenommen, dass die Elektronenübertragung verhältnismäßig schnell stattfindet, sodass das Gesamtsystem stets im Gleichgewicht verbleibt. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit der Beschreibung des Systems über thermodynamische Größen. So kann über die Gibbs-Energie ΔG die Freiwilligkeit der Reaktion und über w die maximale Arbeit, die hierdurch geleistet wird, bestimmt werden. Das totale Differential von G gibt dabei dessen Abhängigkeit vom Druck p , der Temperatur T und der Stoffmengenverteilung N_i in der i -ten Phase wieder und lautet:

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dN_i + F \sum z_i \phi_i dN_i \quad (7)$$

mit z_i als Wertigkeit der Ionen, F als Faraday-Konstante und ϕ_i als Galvani-Potenzial in der i -ten Phase.⁴ Werden Druck p und Temperatur T konstant gehalten, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$dG = \sum \mu_i dN_i + F \sum z_i \phi_i dN_i \quad (8)$$

Hierbei entsprechen die Terme auf der rechten Seite der Gleichung dem elektrochemischen Potenzial für die jeweilige Phase i :

$$\frac{dG}{dN_i} = \bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_i \quad (9)$$

mit $\bar{\mu}_i$ als elektrochemisches und μ_i als chemisches Potenzial. Letzterer Term von Gleichung (9) ist nur für geladene Teilchen von Relevanz und entspricht der elek-

⁴ Die Ladungszahl z_i ist hierbei positiv für Kationen und negativ für Anionen.

trischen Arbeit w_{el} , die für die Bewegung einer Ladung in einem elektrischen Feld aufgewendet werden muss. Somit gilt für δw_{el} zwischen ϕ_i und ϕ_j zweier Phasen i und j folgender Zusammenhang:

$$\delta w_{el} = zF (\phi_i - \phi_j) \quad (10)$$

Im Gleichgewicht gilt weiterhin:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_j \quad (11)$$

sodass mit Gleichung (9):

$$\mu_i + z_i F \phi_i = \mu_j + z_j F \phi_j \quad (12)$$

folgende Relation erhalten wird:

$$\frac{\Delta G}{N} = \Delta \mu_{j,i} = zF \Delta \phi_{j,i} \quad (13)$$

mit N als Anzahl der übertragenen Ladungsträger. Da laut Definition eine “negative” Arbeit einer vom System geleisteten Arbeit an der Umgebung entspricht und die freie Reaktionsenthalpie ΔG für eine exergonische Reaktion ebenfalls negativ ist, folgt:^[28]

$$\Delta G = -\delta w_{el} = -zNF \Delta \phi_{j,i} \quad (14)$$

oder für $N = 1$ mol:

$$\Delta G = -\delta w_{el} = -zF \Delta \phi_{j,i} = -zFE \quad (15)$$

Die Potenzialdifferenz $\Delta \phi_{j,i}$ ist dabei identisch zur elektromotorischen Kraft E , die gegenüber einer Referenz an einem Voltmeter gemessen wird. Handelt es sich dabei um eine Normalwasserstoffelektrode, wird die detektierte Potenzialdifferenz als E^0 bezeichnet, für zwei beliebige Elektroden hingegen mit ΔE (siehe Abbildung 4 b)).^[28]

Möchte man im Folgenden die Konzentrationsabhängigkeit der Potenzialdifferenz

ΔE und damit die Nernstsche Gleichung bestimmen, so bietet es sich an, die Konzentrationsabhängigkeit der freien Enthalpie zu betrachten:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q; \quad Q = \frac{[\text{Zn}]^{2+} [\text{Cu}]}{[\text{Cu}]^{2+} [\text{Zn}]} \quad (16)$$

für die anfangs beschriebene Reaktion I. Durch Kombination von Gleichung (15) mit Gleichung (16) ergibt sich die Nernstsche Gleichung:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (17)$$

Da die für elektrochemische Experimente zentrale Messgröße ΔE nach Gleichung (9) und (15) mit dem elektrochemischen Potenzial $\bar{\mu}$ korreliert und in Kapitel 2.1 und 2.2 $\bar{\mu}$ von unterschiedlichen Systemen ausgehend bestimmt wurde, wird nun deren Beziehung zueinander erläutert. So wird im Festkörper das elektrochemische Potenzial dem Fermi-Niveau gleichgesetzt und entspricht dabei der Energie der Elektronen in dieser Phase. In flüssiger Phase hingegen ist $\bar{\mu}$ über ein Redoxpaar definiert (siehe Reaktionsgleichung I), dessen Potenzial nach Gerischer *et al.* auch als $E_{\text{F,Redox}}$ bezeichnet wird.^[31] Da diese Redoxreaktion jedoch auch für eine bestimmte Elektronenenergie stattfindet, sind beide Potentiale direkt miteinander vergleichbar. Daraus folgt im Gleichgewicht:

$$E_{\text{F}} = E_{\text{F,Redox}} = \bar{\mu}_i \quad (18)$$

Als Referenzpunkt dieser Energien wird bei der Beschreibung von Festkörpern typischerweise das Vakuumniveau E_{vac} mit der Einheit Elektronenvolt (eV) verwendet. Da aber in elektrochemischen Experimenten Effekte spannungsabhängig untersucht werden, ist es praktikabler die erhaltenen Messdaten auf eine in der Zelle integrierte hochohmige Referenzelektrode mit der Einheit Volt (V) zu beziehen (siehe Abbildung 5 a)).

Das elektrochemische Potenzial

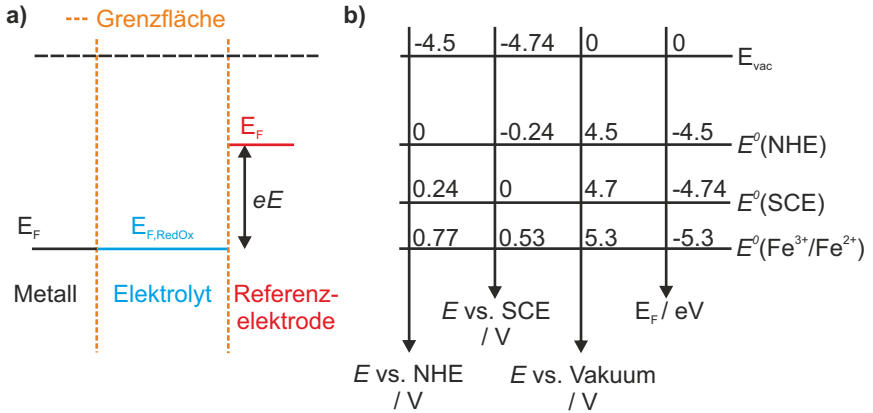


Abbildung 5: Korrelation des Fermi-Niveaus im Festkörper und in Lösung. a) Im abgebildetem System stehen Metall und Elektrolyt im Gleichgewicht zueinander, aber nicht zur Referenzelektrode (RE), sodass RE ein alternativ zum Vakuumniveau gewählter Bezugspunkt sein kann. b) Typische Referenzelektroden in wässriger Umgebung sind die Normalwasserstoff- (*engl.* normal hydrogen electrode, NHE) oder Kalomelektrode (*engl.* saturated calomel electrode, SCE).^[29]

Eine solche ist zum Beispiel die Normalwasserstoffelektrode, deren Potenzial wie folgt angegeben werden kann (siehe auch Abbildung 5 b)):

$$\begin{aligned} E(\text{NHE}) &= -4.5 \text{ eV} \\ E(\text{NHE}) &= 0 \text{ V} \end{aligned} \quad (19)$$

Damit gelingt die Umrechnung des Fermipotenzials E_{F} oder einer Spannung E in eine Energie E_{F} bzw. E mit Bezug auf das Vakuumniveau:

$$\begin{aligned} E_{\text{F}} &= -4.5 \text{ eV} - eE_{\text{F}} \\ E &= -4.5 \text{ eV} - eE \end{aligned} \quad (20)$$

mit e als Elementarladung.^[32]

2.3 Die elektrochemische Doppelschicht

Nachdem im vorigen Kapitel die Triebkraft hinter einer elektrochemischen Reaktion mit der Einführung des elektrochemischen Potentials erläutert wurde, soll nun der Reaktionsbereich für den Elektronentransfer - die Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt - betrachtet werden. Von zentraler Rolle ist hierbei die Beschreibung der Ladungsträgerverteilung entlang dieser Grenzschicht als Folge der Differenzen der elektrochemischen Potentiale in den einzelnen Phasen. Das heutzutage etablierte Modell der Ladungsträgerdispersion bzw. der sogenannten Doppelschicht beruht auf einer Theorie aus dem Jahre 1879, welche stetig erweitert wurde.^[33] Aus diesem Grund wird die nun vorgestellte Herleitung der Struktur der Doppelschicht über die chronologische Entwicklung der in diesem Zusammenhang wichtigsten einzelnen Modelle durchgeführt.

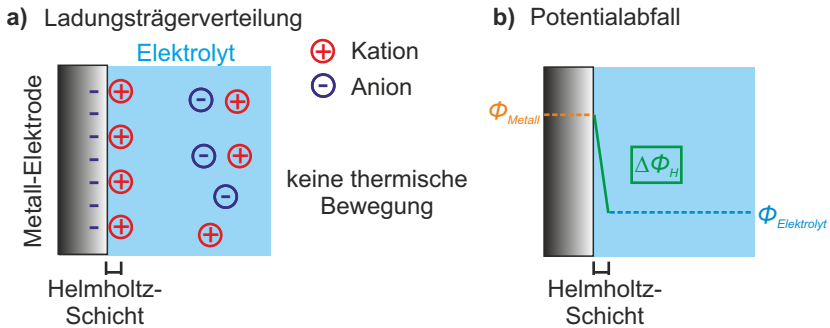


Abbildung 6: Doppelschicht-Modell nach Helmholtz. a) Kompakte Monolage der Elektrolytionen an der Grenzfläche. b) Der daraus resultierende lineare Potentialabfall.

Werden eine Elektrode und ein Elektrolyt miteinander in Kontakt gebracht, führt eine Angleichung der sich unterscheidenden elektrochemischen Potentiale zu einer Umordnung der Ladungsträger in den jeweiligen Systemen. Dies erfolgt zum einen über einen Ladungsträgeraustausch durch die Grenzfläche des Phasenübergangs und zum anderen durch Adsorption von Elektrolytionen an der Metalloberfläche. Dieser

Vorgang findet so lange statt, bis sich ein Gleichgewicht entsprechend Gleichung (11) eingestellt hat und:

$$\sigma^M = -\sigma^S \quad (21)$$

gilt, mit σ^M bzw. σ^S als Flächenladungsträgerdichte an der Metall- bzw. Lösungsmittelseite.^[29] Dieser Prozess wurde erstmals 1879 von Hermann von Helmholtz beschrieben, mit der Schlussfolgerung, dass die unspezifisch adsorbierten - d. h. physisorbierten - Elektrolytionen an der Metalloberfläche eine kompakte monomolekulare Schicht bilden. Das hieraus resultierende elektrische Feld, welches bis zu ca. 5 Å in das Elektrodenmaterial wirkt, führt dementsprechend zu einer metallseitigen Ansammlung von Ladungen σ^M (siehe Abbildung 6 a)).^[33] Diese sich ausbildende Struktur, von Helmholtz auch als Doppelschicht benannt, wird im allgemeinen, seinem Namen zu Ehren, als Helmholtz-Schicht bezeichnet.

Da der Aufbau der Doppelschicht dem eines Plattenkondensators gleicht, können die hierfür bekannten Relationen zwischen dem Potenzialabfall und der Flächenladungsträgerdichte σ auch auf das Metall-Elektrolyt-System angewendet werden:

$$\Delta\phi_H = \frac{\sigma \cdot d}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (22)$$

mit $\Delta\phi_H$ als Potenzialabfall in der Helmholtz-Schicht, ϵ_r als relative Permittivität des Mediums, ϵ_0 als elektrische Feldkonstante und d als Ausdehnung der Helmholtz-Schicht.^[29] Die lineare Korrelation zwischen $\Delta\phi_H$ und σ ist schematisch in Abbildung 6 b) dargestellt. Außerdem gilt für die differentielle Kapazität der Helmholtz-Schicht C_H :⁵

$$C_H = \frac{d\sigma}{d\Delta\phi_H} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad (23)$$

Die Limitierung dieses Modells zeigt sich aber in der Invarianz der differentiellem Helmholtz-Kapazität gegenüber einer externen Spannung; ein Verhalten, dass

⁵ Die differentielle Kapazität wird typischerweise in der Elektrochemie verwendet, um eine Änderung der Ladungsträgerdichte bei einer Änderung des Potentials anzugeben

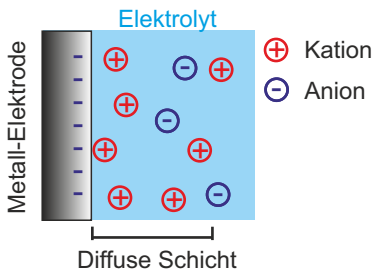
den experimentellen Befund nicht entspricht. Demnach bedurfte die von Helmholtz entwickelte Theorie weiterer Untersuchungen und Erweiterungen.

Zwischen 1910 und 1913 gelang es Gouy und Chapman ein präziseres Strukturbild vorzustellen, indem sie die thermische Bewegung der Teilchen mit in die Betrachtung einbezogen und somit auf Lösungsmittelseite eine Dispersion der Ionen c_i nach Boltzmann annahmen (siehe Abbildung 7):^{[34] [35]}

$$n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e \Delta\phi_D}{kT}\right) \quad (24)$$

mit n_i als Ionendichte in einem Bereich der Lösung bzw. n_i^0 als Gesamtdichte und $\Delta\phi_D$ als Potenzial relativ zum Inneren der Lösung. Die Breite der Ionenverteilung der sogenannten diffusen Schicht nahe der Grenzfläche ist dabei von den beiden Parametern n_i^0 und dem Potenzial am Metall $\Delta\phi_D^0$, welche die elektrostatische Wechselwirkung der Elektrolytionen untereinander beeinflussen, abhängig. So führt die Zunahme einer Gegenionenspezies und/oder eine höhere Coulomb-Anziehung der Elektrode zu kompakteren Schichten nahe der Metalloberfläche, da die repulsiven Kräfte der Ionen verringert bzw. kompensiert werden.

a) Ladungsträgerverteilung



b) Potentialabfall

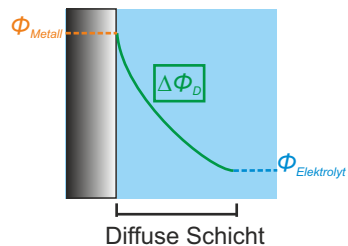


Abbildung 7: Doppelschicht-Modell nach Gouy und Chapman. a) Diffuse Verteilung der Elektrolytionen durch thermische Bewegung. b) Exponentieller Potentialabfall $\Delta\phi_D$ entlang der diffusen Schicht.

Eine quantitative Aussage über den Potentialabfall $\Delta\phi_D$ in der diffusen Schicht wird

entsprechend der Herleitung aus dem Lehrbuch *Electrochemical Methods* nach *Bard* erhalten, beginnend mit der Poissongleichung der Elektrostatik:^[29]

$$\rho(x) = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{d^2 \Delta \phi_D}{dx^2} \quad (25)$$

mit der Raumladungsdichte $\rho(x)$ am Punkt x relativ zur Grenzfläche Metall-Elektrolyt:

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \sum_i n_i z_i e \\ &= \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(\frac{-z_i e \Delta \phi_D}{kT}\right) \end{aligned} \quad (26)$$

Die Kombination von Gleichung (25) mit (26) ergibt die Poisson-Boltzmann Gleichung:

$$\frac{d^2 \phi_D}{dx^2} = \frac{e}{-\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e \Delta \phi_D}{kT}\right) \quad (27)$$

die für einen symmetrische Elektrolyten folgenden Zusammenhang aufweist:

$$\frac{\tanh(z e \Delta \phi_D / 4kT)}{\tanh(z e \Delta \phi_D^0 / 4kT)} = e^{-\kappa x} \quad (28)$$

mit

$$\kappa = \left(\frac{2n^0 z^2 e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

wobei $\Delta \phi_D^0$ dem Potenzial an der Stelle der Grenzfläche $x = 0$ entspricht, und demnach den Gesamtpotenzialabfall entlang der diffusen Schicht wiedergibt. Außerdem entspricht n^0 der Gesamtionendichte in Lösung und z deren absolute Wertigkeit. Für nicht zu hohe $\Delta \phi_D^0$ -Werte kann die Gleichung (28) vereinfacht werden zu:

$$\Delta \phi_D = \Delta \phi_D^0 e^{-\kappa x} \quad (30)$$

Darüber hinaus wird der Kehrwert von κ unter dem Begriff der Debye-Länge L_D als Maß für die Ausdehnung der diffusen Schicht verwendet:

$$L_D = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k T}{2 n^0 z^2 e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

Die Formeln (28) und (29) spiegeln die zuvor qualitativ beschriebene Korrelation der diffusen Schichtbreite von c^0 und $\Delta\phi_D^0$ wider (siehe Abbildung 8).⁶

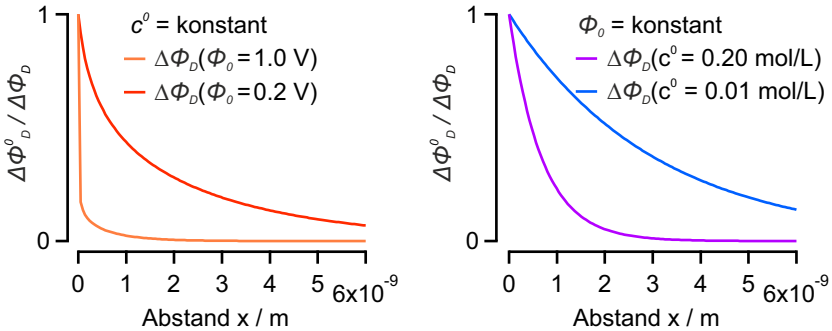


Abbildung 8: Einfluss der angelegten Spannung und der Elektrolytkonzentration auf den Potenzialabfall der diffusen Schicht. Der Kehrwert von κ hat eine Längeneinheit und gibt die Ausdehnung der diffusen Schicht an.

Die differentielle Kapazität der diffusen Schicht hängt dementsprechend ebenfalls von der Ionenkonzentration und dem Potenzial an der Grenzfläche ab:

$$C_D = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{L_D} \cosh \left(\frac{e \Delta\phi_D^0}{2kT} \right) \quad (32)$$

Festgestellt wurde aber, dass unter bestimmten experimentellen Umständen dieses Modell die Messergebnisse bzw. das Verhalten der Doppelschicht nicht korrekt wiedergibt und somit auch hier Modifikationen an der Strukturbeschreibung vorgenommen

⁶ $\Delta\phi_D^0$ und die Spannung E sind identisch gegenüber einer Referenz mit einem definierten Potenzial von 0 V. In der Elektronik wird dieser Bezugspunkt als Masse bezeichnet.

werden mussten. Während das Helmholtz-Modell die Kompaktheit der Doppelschicht überschätzt, unterschätzt der Gouy-Chapman-Ansatz den absoluten Potenzialabfall an der Elektrode-Elektrolyt-Oberfläche. Dadurch versagt diese Strukturbeschreibung insbesondere bei hohen Ionenkonzentrationen und/oder hohen Spannungen, da es eine zu geringe Ladungsträgerdichte nahe der Elektrode annimmt.

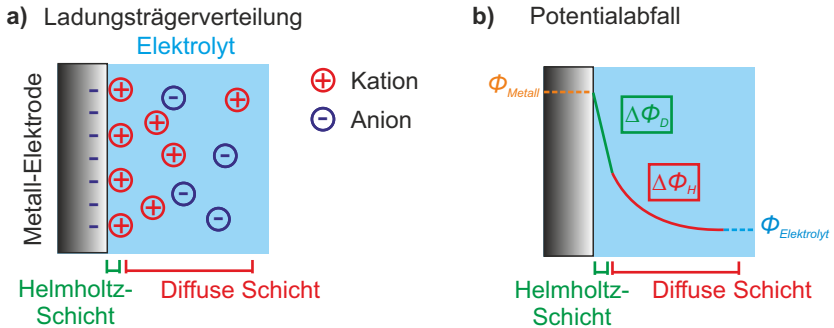


Abbildung 9: Aufbau der Doppelschicht nach Stern. a) Ladungsträgerverteilung nach Kombination der Modelle von Helmholtz und Gouy-Chapman. b) Resultierender Potenzialverlauf als Kombination aus linearem und exponentiellem Abfall.

Ab 1924 wird die Weiterentwicklung des Doppelschichtmodells nach der Theorie von Otto Stern geprägt, der über die Kombination der Vorschläge von Helmholtz und Gouy-Chapman den Aufbau in eine kompakte Ladungsträgerschicht an der Elektrode, welche in eine diffuse Verteilung übergeht, einteilt (siehe Abbildung 9 a)).^[36] Dementsprechend ist der Potenzialverlauf nach Stern von der Elektrode beginnend auch zunächst linear und anschließend exponentiell (siehe Abbildung 9 b)).

Diese Konstellation wird üblicherweise auch in Form eines elektrischen Schaltkreises mit in Reihe geschalteten Kondensatoren C_H und C_D dargestellt (siehe Abbildung 10 a)), um den Einfluss der Einzelkapazitätsgröße auf den Gesamtpotenzialverlauf zu verdeutlichen. So gilt für eine solche Anordnung, dass die Gesamtkapazität maßgeblich durch die kleinste Kapazität im System beeinflusst wird, und somit an diesem

Kondensator bzw. an dieser Schicht der größte Spannungsabfall entsprechend folgender Formel abfällt:

$$\frac{\Delta\phi_D}{\Delta\phi_H} = \frac{C_H}{C_D} \quad (33)$$

Für hohe Ionenkonzentrationen ($\geq 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$), wie sie in elektrochemischen Experimenten an Halbleitern üblich sind, gilt dabei $C_H \ll C_D$ und damit $\Delta\phi_H \gg \Delta\phi_D$ (siehe Abbildung 10 b)), sodass unter diesen Umständen der Potenzialabfall in der diffusen Schicht vernachlässigt werden kann. Aus diesem Grund sind die spektroelektrochemischen Experimente im Rahmen dieser Arbeit mit einer Elektrolytkonzentration von $10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ durchgeführt worden (siehe Kapitel 3.4).^[37]

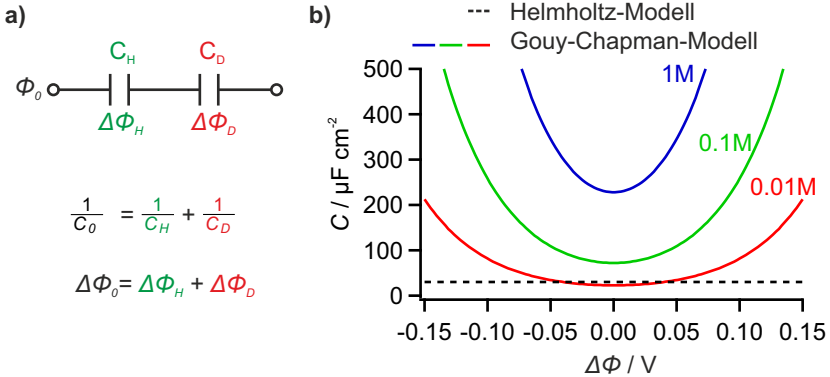


Abbildung 10: Darstellung des Aufbaus der Sternschen-Doppelschicht in einem Schaltkreis und Berechnung der Kapazitäten in den einzelnen Schichten nach Helmholtz bzw. Gouy-Chapman. a) Da für in Reihe geschaltete Kondensatoren die Gesamtkapazität C_0 stets durch die kleinste Kapazität dominiert wird, fällt auch an diesem das Potenzial maßgeblich ab. b) Berechnung der Kapazitäten C_H bzw. C_D nach Gleichung (23) mit $\epsilon_r = 20$ und $d = 5 \text{ nm}$ bzw. Gleichung (32) für einen 1:1 Elektrolyten in Wasser mit $\epsilon_r = 78$.^{[37] [38]}

2.4 Potenzialeinflüsse auf einen Halbleiter

Die Ausbildung der in Kapitel 2.3 beschriebenen Doppelschicht durch Anlagerung von Ladungsträgern bzw. Ionen an der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche und der damit verbundene Potenzialabfall $\Delta\phi_H$ in der Helmholtz-Schicht ist ein Prozess, der analog auch an einem Halbleiter-Elektrolyt-Übergang stattfindet. Aufgrund der sich stark unterscheidenden Zustandsdichten von Metall und Halbleiter sind jedoch auf Festkörperseite signifikante Unterschiede in der elektronischen Struktur vorhanden (siehe Abbildung 11 a)). Dies führt bei einem Halbleiter dazu, dass dessen Ladungsträger sich bei Kontakt mit einer Lösung unter Bildung der sogenannte Raumladungszone über einen breiten Bereich von ca. 10 – 1000 nm verteilen (siehe Abbildung 11 b)).^[39] Eine solche Struktur liegt auch vor, wenn eine Halbleiterelektrode durch eine externe Spannung polarisiert wird. Der genaue Einfluss der Spannungsänderung auf die elektronische Struktur wird in diesem Kapitel näher erläutert und die hierbei gewonnenen Erkenntnisse auf die Beschreibung von Kohlenstoffnanoröhren unter Spannungseinfluss übertragen.

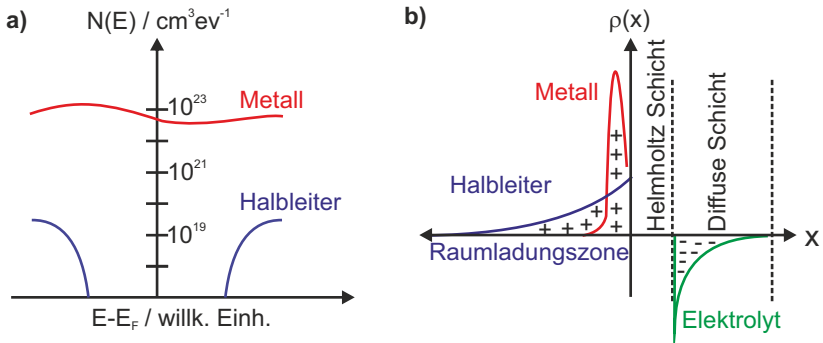


Abbildung 11: a) Darstellung der Zustandsdichte $N(E)$ im Metall bzw. Halbleiter. b) Verteilung der Ladungsträger an der Grenzfläche Festkörper-Elektrolyt. Innerhalb der Helmholtz-Schicht ist die Raumladungsdichte $\rho = 0$.^{[40] [37]}

Als Ausgangspunkt für die Diskussion der elektronischen Struktur eines Halbleiters

in einem Elektrolyten wird der Spezialfall gewählt, bei dem das elektrochemische Potenzial des Festkörpers E_F mit dem Redoxpotenzial der Lösung $E_{F,Redox}$ bereits vor dem Kontakt der beiden Systeme identisch ist.

--- Halbleiter/Elektrolyt Grenzfläche

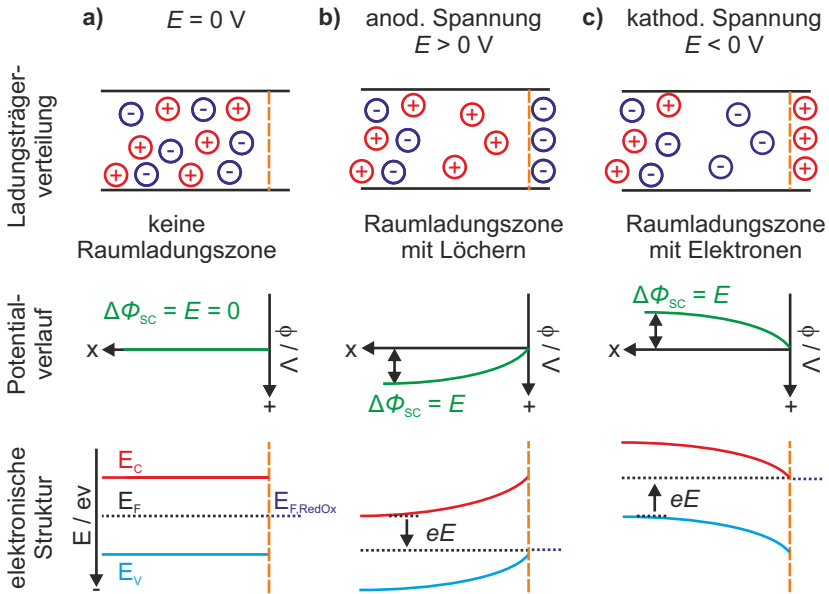


Abbildung 12: Schematische Darstellung der durch Spannungsänderung induzierten Einflüsse auf die Ladungsträgerverteilung und die elektronische Struktur eines Halbleiters. a) Die elektrochemischen Potenziale von Halbleiter und Elektrolyt sind identisch: das System ist im Gleichgewicht. Auf Elektrolytseite sind zur Verdeutlichung der Auswirkung einer Spannungsvariation keine adsorbierte Ionen eingezeichnet. b), c) Eine anodische bzw. kathodische Polarisation führt zur Ausbildung der Doppelschicht im Elektrolyten und zur Anlagerung von Kompensationsladungsträgern im Festkörper, die sich über einen breiten Bereich verteilen. Hierdurch wird ein Potenzialabfall $\Delta\Phi_{SC}$ und eine Verbiegung der Bandkanten um eE verursacht.

Durch diese Annahme ist – ohne externe Spannung ($E = 0 \text{ V}$) – direkt nach dem Eintauchen des Halbleiters in die flüssige Phase das System im Gleichgewicht $E_F = E_{F, \text{Redox}}$. Dementsprechend findet kein Ladungsaustausch an der Grenzschicht statt und für die Potenzialänderung im Halbleiter gilt $\Delta\phi_{SC} = 0$. Eine solche Konstellation wird als Flachband-Potenzial bezeichnet (siehe Abbildung 12 a)).^[41] Wird hingegen der Halbleiter anodisch ($E > 0$) oder kathodisch ($E < 0$) polarisiert, wird dessen Fermi-Niveau verändert. Die hierdurch induzierte Ungleichheit $E_F \neq E_{F, \text{RedOx}}$ führt zu der in Kapitel 2.3 beschriebenen Ausbildung der Doppelschicht. Während der Aufbau der Helmholtz- und diffusen Schicht identisch für die beiden Systeme Metall-Elektrolyt bzw. Halbleiter-Elektrolyt ist, entsteht aufgrund der wesentlich geringeren Zustandsdichte im Halbleiter und der damit korrelierenden verringerten Konzentration an mobilen Ladungsträgern eine sogenannte Raumladungszone. Eine solche Dispersion zieht analog zu den Prozessen an der Doppelschicht einen Potenzialabfall nach sich, womit eine Verbiegung des Valenz- und Leitungsbandes im Halbleiter einhergeht (siehe Abbildung 12 b),c)). Der Zusammenhang des Potenzialabfalls in Abhängigkeit der Ladungsträgerverteilung wird entsprechend der Vorgehensweise in Kapitel 2.3 über die Poisson-Gleichung der Elektrostatik erhalten (siehe Gleichung 25):

$$\rho(x) = -\epsilon_r \epsilon_o \frac{d^2 \Delta\phi_{SC}}{dx^2} \quad (25)$$

wobei die Ladungsträgerdichte $\rho(x)$ durch:^[42]

$$\rho(x) = e [N_D - N_A + n_h(x) - n_e(x)] \quad (34)$$

gegeben wird, mit N_D und N_A als fixe Donor- bzw. Akzeptordichten durch eine eventuelle Dotierung des Halbleiters und $n_e(x)$ bzw. $n_h(x)$ als mobile Elektronen- bzw. Löcherdichten relativ zur Grenzfläche, die entsprechend Kapitel 2.1 wie folgt verteilt sind:

$$n_e(x) = N_C \exp\left(\frac{-E_C(x) - E_F}{kT}\right) \quad (35)$$

und:

$$n_h(x) = N_V \exp\left(\frac{E_V(x) - E_F}{kT}\right) \quad (36)$$

Laut Definition bleibt dabei das Fermi-Niveau innerhalb der Raumladungszone konstant, sodass sich nur die Positionen von Valenz- $E_C(x)$ bzw. Leitungsband $E_V(x)$ über den Abstand x zur Grenzfläche verschieben (siehe Abbildung 12b), c)).^{[43][42]} Da außerdem die Änderung von E_F im Inneren des Halbleiters stattfindet, bleibt die Position von E_C und E_V an der Grenzfläche unverändert und werden als fixiert bezeichnet (Bandfixierung).^{[44][45][46]} Die Ladungsträgerdichte im Inneren des Halbleiters kann außerdem als n_e^0 bzw. n_h^0 notiert werden, womit Gleichung (35) bzw. (36) in Abhängigkeit vom Potenzialabfall $\Delta\phi_{SC}$ angegeben werden kann:

$$n_e(x) = n_e^0 \exp\left(\frac{-E_C(x) - E_F}{kT}\right) = n_e^0 \exp\left(\frac{-e\Delta\phi_{SC}(x)}{kT}\right) \quad (37)$$

$$n_h(x) = n_h^0 \exp\left(\frac{E_V(x) - E_F}{kT}\right) = n_h^0 \exp\left(\frac{e\Delta\phi_{SC}(x)}{kT}\right) \quad (38)$$

Für einen intrinsischen Halbleiter gilt weiterhin $N_D = N_A = 0$, sodass die Poisson-Boltzman-Gleichung (34), welche für die Beschreibung des Potenzialverlaufs nach dem Gouy-Chapman Modell verwendet wurde, für das System Halbleiter-Elektrolyt die gleiche Form hat:

$$\rho(x) = -en_e^0 \exp\left(\frac{-e\Delta\phi_{SC}(x)}{kT}\right) + en_h^0 \exp\left(\frac{e\Delta\phi_{SC}(x)}{kT}\right) \quad (39)$$

Dementsprechend wird eine analoge Relation zum Potenzialabfall in der diffusen Schicht erhalten:

$$\frac{\tanh(e\Delta\phi_{SC}/4kT)}{\tanh(e\Delta\phi_{SC}^0/4kT)} = e^{-\kappa x} \quad (40)$$

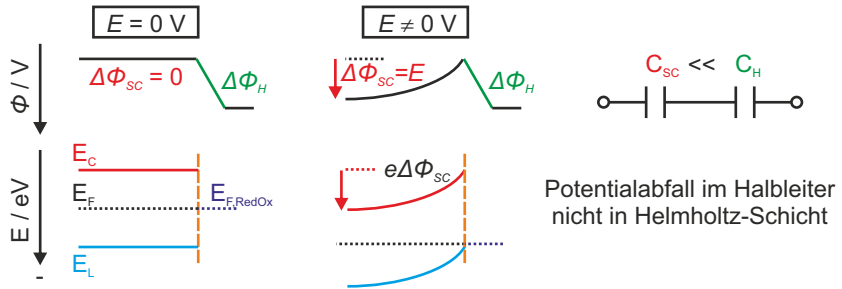
mit κ bzw. der Debye-Länge L_D :

$$\kappa^{-1} = L_D^{SC} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2n_i e^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

wobei $n_i^2 = n_e^0 \cdot n_h^0$ ist und die differentielle Kapazität: [37]

$$C_{SC} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{L_D} \cosh\left(\frac{e\Delta\phi_{SC}}{2kT}\right) \quad (42)$$

a) Bandfixierung



b) Fermi-Niveau-Fixierung

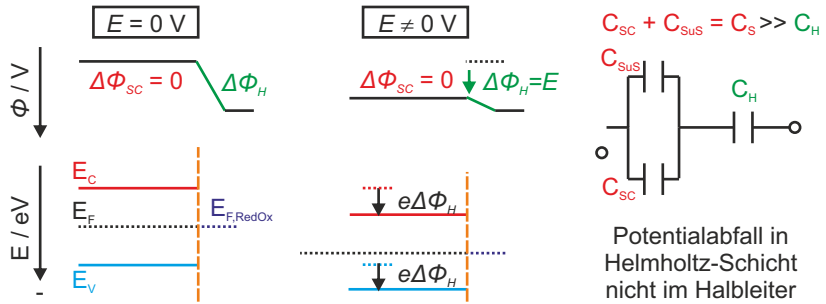


Abbildung 13: Grenzfälle für Bandfixierung bzw. Fermi-Niveau-Fixierung. a) beschreibt den Standardfall, bei dem die Kapazität der Raumladungszone wesentlich geringer ist als die der Helmholtz-Schicht, sodass E sich nur auf $\Delta\phi_{SC}$ auswirkt. b) Ausgelöst durch Oberflächenzustände findet der Potentialabfall für diese Konstellation lediglich in der Helmholtz-Schicht statt, wodurch das Fermi-Niveau relativ zur Position des Leitungs- bzw. Valenzbandes gleich bleibt. [44] [45] [47]

In Kapitel 2.3 wurde zudem darauf hingewiesen, dass die Doppelschicht und der

damit einhergehende Potenzialabfall auch über in Reihe geschaltete Kondensatoren wiedergegeben werden kann. Dieses Schaltbild kann nun mit der Kapazität C_{SC} , welche sich aus der Raumladungszone ergibt, erweitert werden:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (43)$$

Durch die Annahme einer Hilfselektrolytkonzentration von $c \geq 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ kann hierbei der Einfluss von C_D bzw. $\Delta\phi_D$ vernachlässigt werden (siehe Kapitel 2.3).

Somit müssen für den Potenzialabfall im System Halbleiter-Elektrolyt nach Anlegen einer externen Spannung entsprechend Gleichung (43) nur zwei Grenzfälle betrachtet werden:

- 1) $C_{SC} \ll C_H$
- 2) $C_{SC} \gg C_H$

Die Auswirkungen sind schematisch in Abbildung 13 dargestellt.

Fall 1) entspricht dem bisher diskutierten Verhalten und tritt typischerweise bei nicht oder nur schwach dotierten Systemen auf. Abbildung 14 zeigt die berechneten Kapazitätswerte in Abhängigkeit der angelegten Spannung E nach Gleichung (42). Da in diesem Zusammenhang $C_{SC} \ll C_H$ für nicht zu hohe Spannungen gilt, findet der Potenzialabfall ausschließlich im Halbleiter statt, wodurch eine Bandverbiegung und eine Verschiebung von E_F um eE bzw. E_F um E verursacht wird.^[48]

Fall 2) tritt bei hohen Potenzialen, hohen Dotierungen und/oder sogenannten Oberflächenzuständen (*engl.* surface state, SuS), welche durch Defekte im Halbleiter induziert werden und damit die Kapazität des Halbleiters verändern, auf. In Abbildung 13 b) ist der hierfür korrespondierende Schaltkreis für ein solches Halbleiter-Elektrolyt-System dargestellt, wobei der Einfluss der SuS durch einen zusätzlichen parallel angeordneten Kondensator mit der Kapazität C_{SuS} einhergeht. C_{SuS} und C_{SC} werden durch ihre Anordnung additiv berechnet, mit der Folge, dass sich die Gesamtkapazität des Halbleiters C_S erhöht und eine spannungsgesteuerte Potenzialänderung

sich hauptsächlich auf die Helmholtz-Schicht auswirkt. Aus diesem Grund bleiben die relativen Positionen des Valenz-, Leitungsbandes und des Fermi-niveaus gleich und verschieben sich nur relativ zum Lösungslevel.^{[45][47]} Dieser Fall 2) wird auch als Fermi-Niveau-Fixierung bezeichnet und entspricht dem Verhalten eines Metall-Elektrolyt-Kontaktes.

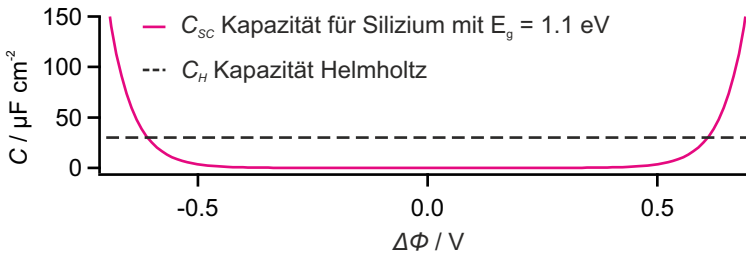


Abbildung 14: Vergleich der Kapazitäten der Helmholtz-Schicht und der Raumladungszone im Halbleiter bei Spannungsvariation. Der potenzialabhängige C_{SC} -Wert gilt für einen undotierten Silizium Halbleiter mit $\epsilon_r = 11.3$ und eine Ladungsträgerdichte von $n_i = 1.4 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

Solche Überlegungen können auch für Potenzialänderungen an Kohlenstoffnanoröhren im Kontakt mit einem Elektrolyten getroffen werden.⁷ Eine Vereinfachung der stattfindenden Prozesse ergibt sich aus der Eindimensionalität (1D) des Systems SWNT, in dem jedes Atom Teil der Oberfläche ist und somit die Ausbildung einer Raumladungszone vernachlässigt werden kann. Das bisherige Schaltbild mit zwei in Reihe geschalteten Kondensatoren hat jedoch weiterhin Bestand mit dem einzigen Unterschied, dass die Kapazität C_{SC} des Halbleiter durch die Quantenkapazität C_q ersetzt wird.^{[49][50][51]}

⁷ Kohlenstoffnanoröhren können in einwandige oder mehrwandige CNTs (engl. multi wall carbon nanotubes, MWNT) eingeteilt werden. Bei der vorliegenden Arbeit wurden nur SWNTs verwendet.

Für den spannungsinduzierten Potenzialabfall lassen sich analog zur Betrachtung im dreidimensionalen (3D) Halbleiter auch zwei Grenzfälle unterscheiden:^[52]

$$1) \quad C_q \ll C_H$$

$$2) \quad C_q \gg C_H$$

Fall 1) mit $C_q \ll C_H$ führt zu einer Änderung von E_F relativ zu Valenz- und Leitungsband und Fall 2) mit $C_q \gg C_H$ zu einer Verschiebung von E_F relativ zur Referenz, wobei die Energiedifferenz zu E_V und E_L gleich bleibt (siehe Abbildung 15a) und b)).

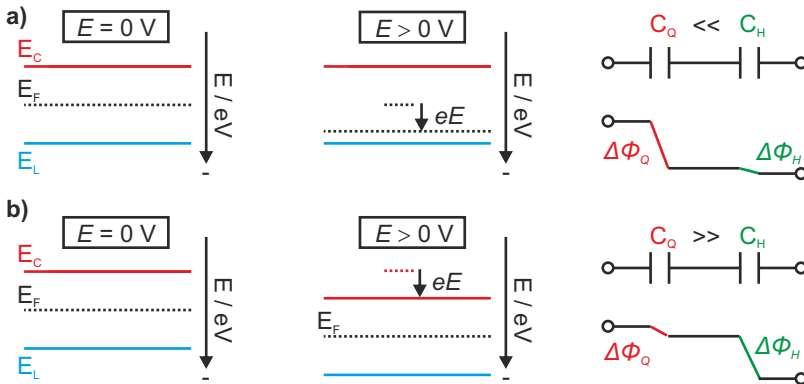


Abbildung 15: Einfluss einer externen anodischen Spannung auf die elektronische Struktur von Kohlenstoffnanoröhren. Die Auswirkungen einer kathodischen Polarisation ist identisch. a) Ein angelegtes Potenzial fällt in der Nanoröhre ab, da dessen Kapazität geringer ist als die der Helmholtz-Schicht. b) Liegt hingegen eine kleinere Kapazität in der Helmholtz-Schicht vor ändert sich bei Spannungsänderung der relative Abstand von E_F zu den Bandkanten des Halbleiters nicht.

Die Quantenkapazität C_q einer Kohlenstoffnanoröhren ist von Dai *et al.* experimentell durch Kombination eines Feldeffekttransistors und einer (16,8)-SWNT mit

$C_q = 82 \frac{\text{aF}}{\mu\text{m}}$ bestimmt worden.^[53] Die Berechnung der Helmholtz-Kapazität erfolgt über Gleichung (23) mit $\epsilon_r = 78$ für Wasser und $d = 0.5 \text{ nm}$. Infolgedessen ist:

$$C_d = 1.4 \frac{\text{F}}{\text{m}^2}$$

und für einen typischen Durchmesser einer (6,5)-SWNT von 0.75 nm :^[54]

$$C_d = 1.0 \frac{\text{fF}}{\mu\text{m}}$$

Somit unterscheiden sich die Kapazitäten ($C_q = 82 \frac{\text{aF}}{\mu\text{m}}; C_d = 1.0 \frac{\text{fF}}{\mu\text{m}}$) um zwei Größenordnungen, wobei $C_q \ll C_H$ gilt, und damit angenommen werden kann, dass eine Spannungsänderung in einem CNT-Elektrolyt-System am Festkörper abfällt.

2.5 Elektrochemische Reaktionen an Halbleiteroberflächen

Unter Berücksichtigung der im vorangegangenen Kapitel erfolgten Beschreibung des elektrochemischen Potenzials und der Auswirkung einer Potenzialänderung auf das System Halbleiter-Elektrolyt wird nun die Redoxchemie zwischen Halbleitern und Molekülen erläutert. Hierfür werden zuerst die möglichen Reaktionswege eines Moleküls in einer elektrochemischen Halbzelle aufgezeigt. Anschließend wird anhand des Gerischer-Modells die Auswirkung des Solvens auf die energetische Position des Fermipotenzials in Lösung $E_{F,Redox}$ vorgestellt. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden dann Redoxreaktionen mit einer Halbleiterelektrode im “Dunklen” und unter optischer Anregung diskutiert.

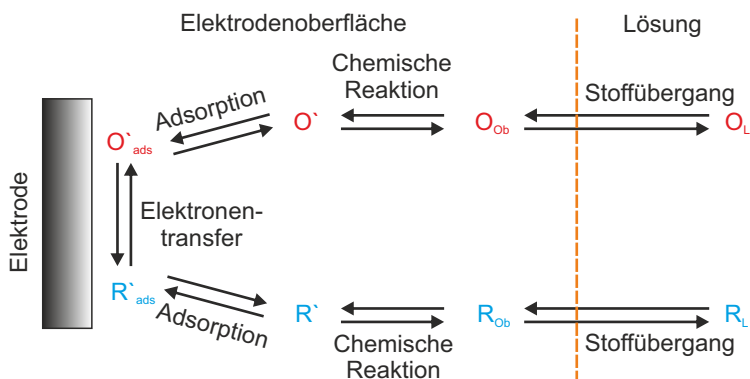


Abbildung 16: Allgemeine Reaktionswege eines oxidierten (O) oder reduzierten (R) Moleküls in einer elektrochemischen Zelle. Gezeichnet nach Bard *et al.* [29]

Die Prozesse, die ein redoxaktives Molekül in einer elektrochemischen Halbzelle durchläuft, können nach Abbildung 16 in vier Teilschritte gegliedert werden. Diese sind von einem oxidiertem Molekül ausgehend: [29]

1. Stofftransport ($O_L \rightleftharpoons O_{Ob}$) aus dem Inneren der Lösung an die Elektrodenoberfläche

2. Adsorption an die Elektrodenoberfläche ($O_{Ob} \rightleftharpoons O_{ads}$)
3. Elektronentransfer $O_{ads} \rightleftharpoons R_{ads}$
4. Eventuell nachfolgende chemische Reaktionen, ausgelöst durch den Redoxvorgang $R \rightleftharpoons R'$

und gelten analog für ein reduziertes Molekül. Jeder dieser Vorgänge unterliegt einer gewissen Geschwindigkeit und bestimmt daher die resultierende Gesamtstromstärke I . Infolgedessen kann über einen Kurvenverlauf von I über eine angelegte Spannung E eine Charakterisierung einer solchen Redoxreaktion durchgeführt werden (siehe Kapitel 3.6). Außerdem kann bei einem verhältnismäßig schnellen, reversiblen Elektronentransfer, sodass O und R stets im Gleichgewicht stehen, eine Beschreibung über die Nernstsche Gleichung erfolgen.

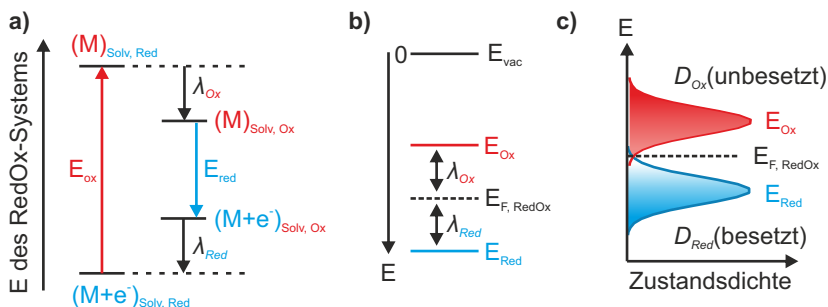


Abbildung 17: Redoxpotenzial von Molekülen nach Gerischer. a) Energiekreisprozess eines reduzierten bzw. oxidierten Moleküls und der Energiebeitrag λ zur Umordnung der Solvathülle. b) Energien relativ zum Vakuumniveau. c) Zustandsdichteverteilung für E_{Ox} und E_{Red} eines Redoxmoleküls.

Eine mögliche Darstellung der Elektrode-Molekül-Interaktion ist über das Gerischer-Modell gegeben, welches den Einfluss der Solvatisierung und die Überlappung der Zustandsdichten der einzelnen Systeme berücksichtigt.^[31]

Ersteres erweitert den in Kapitel 2.2 eingeführten Begriff des Redoxpotenzials $E_{F, RedOx}$, indem es berücksichtigt, dass eine oxidierte bzw. reduzierte Ionenspezies

verschieden mit dem Lösungsmittel interagiert und damit sich deren Energieniveaus auch voneinander unterscheiden (siehe Abbildung 17a)).

Ausgehend von einer reduzierten Form $(M^+e^-)_{\text{Solv,Red}}$ ist für die Entfernung des Elektrons eine Energie E_{Ox} notwendig. Da dieser Vorgang schnell stattfindet, ändert sich im ersten Moment die Solvathülle des Moleküls $(M)_{\text{Solv,Red}}$ nicht. Erst durch Aufwendung der Reorganisationsenergie λ_{Ox} ordnet sich die Solvathülle um und $(M)_{\text{Solv,Ox}}$ liegt vor. Analog dazu ist die Beschreibung der Reduktion. Die Energiedifferenz zwischen E_{Ox} und E_{Red} ist dabei $\lambda_{\text{Ox}} + \lambda_{\text{Red}}$ und dementsprechend differiert $E_{\text{F,RedOx}}$ von E_{Ox} bzw. E_{Red} um die Reorganisationsenergie λ (siehe Abbildung 17b)).^[48]

Hinzu kommt, dass für eine Elektronenübertragung eine Überlappung der Zustandsdichten des Moleküls (D_{Red} bzw. D_{Ox}) mit der des Halbleiters vorliegen muss. Ferner werden entsprechend der zwei Spezies E_{Ox} und E_{Red} nach Gerischer auch zwei Zustandsdichten mit einer Gaußschen Zustandsverteilung unterschieden (siehe Abbildung 17 c)).^[31]

$$D_{\text{Ox}} = \exp \left[-\frac{(E - E_{\text{F,RedOx}} - \lambda_{\text{Ox}})^2}{4k_b T \lambda} \right] \quad (44)$$

bzw.

$$D_{\text{Red}} = \exp \left[-\frac{(E - E_{\text{F,RedOx}} + \lambda_{\text{Red}})^2}{4k_b T \lambda} \right] \quad (45)$$

Liegt eine Überlappung der Zustandsdichten vor, können an einer Halbleiterelektrode bei ausgeschalteter externer Spannung die in Abbildung 18 a) gezeigten Reaktionen stattfinden. Alternativ ist durch Polarisierung der Elektrode und der damit verbundenen Verschiebung des Fermi-Niveaus (Kapitel 2.4) auch eine Modifizierung der Reaktionsprozesse möglich.^[55]

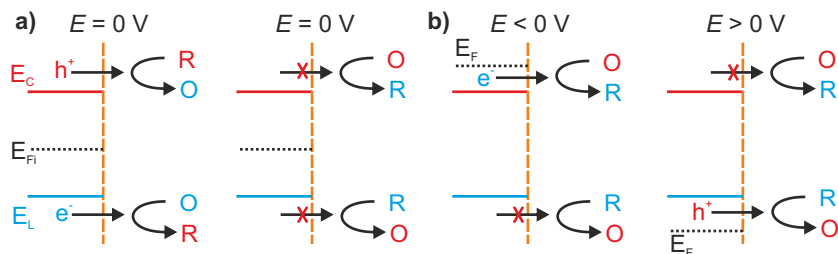


Abbildung 18: Reaktionsmöglichkeiten zwischen eines intrinsischen Halbleiter und Redoxmolekülen. a) Bei ausgeschalteter Spannung findet eine Reduktion aus dem Valenz- und eine Oxidation aus dem Leitungsband statt. b) Durch die kathodische bzw. anodische Polarisation wird E_{Fi} verschoben, womit eine Erhöhung der Elektronen- bzw. Löcherdichte im Leitungs- bzw. Valenzband einhergeht.

Neben diesem Einfluss muss außerdem für spektroelektrochemische Experimente an Halbleitern mit Redoxmolekülen die Bildung von Elektronen-Loch-Paare bedacht werden. So ergeben sich für eine intrinsische, halbleitende SWNT bei optischer Anregung die in Abbildung 19 dargestellten Reaktionswege. Die Zustandsdichte der SWNT ist dabei typisch für einen 1D-Halbleiter und wird im nachfolgenden Kapitel 2.6 näher erläutert.

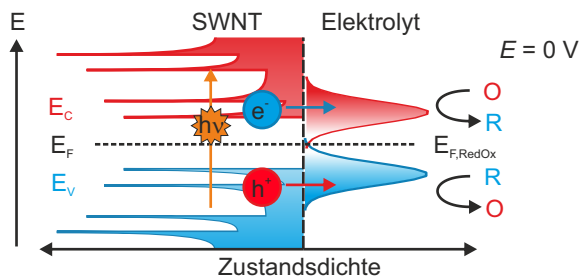


Abbildung 19: Elektronentransfermöglichkeiten an einem optisch angeregten Halbleiter in Kontakt mit einer Elektrolytlösung. Durch die Bildung von Löchern bzw. Elektronen im Valenz- bzw. Leitungsband sind zusätzliche Redoxreaktionen möglich.

2.6 Elektronische Struktur von Kohlenstoffnanoröhren

In diesem letzten Grundlagenkapitel werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren erläutert. So wird zu Beginn die Notation von Kohlenstoffnanoröhren und ihre elektronische Struktur vorgestellt. Anschließend werden die daraus resultierenden optischen Eigenschaften beschrieben und mit Änderungen der dielektrischen Umgebung der SWNTs in Verbindung gebracht.

Die gedanklich aufgerollte Graphenschicht Kohlenstoffnanoröhre wird durch die Skalare n und m der beiden Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 des hexagonalen Gitters nach ihrer Chiralität eindeutig in drei Klassen (Armstuhl, Chiral und Zickzack) eingeordnet. Über eine Linearkombination von \vec{a}_1 und \vec{a}_2 wird der Aufrollvektor \vec{C} definiert, der zur Berechnung des Röhrendurchmessers herangezogen werden kann (siehe Abbildung 20).^[56]

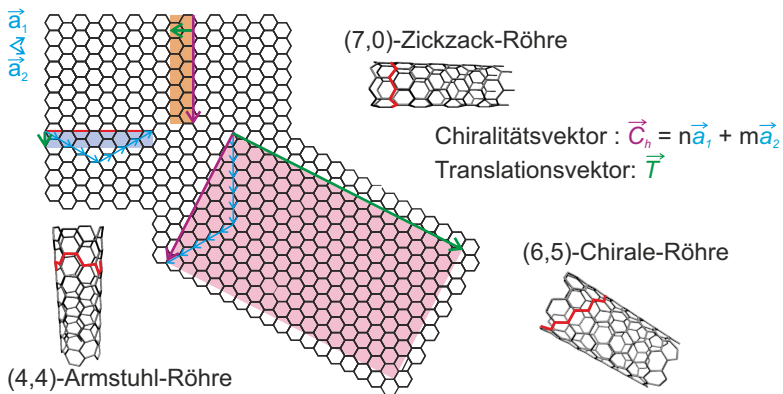


Abbildung 20: Nomenklatur von Kohlenstoffnanoröhren. Die Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 des hexagonalen Gitters beschreiben die Chiralität von CNTs und klassifizieren diese damit eindeutig. Über den Translationsvektor \vec{T} wird die Elementarzelle definiert.

Die elektronische Struktur der Kohlenstoffnanoröhren leitet sich von der Energiedispersion des Graphens ab, wobei die mit der Eindimensionalität der SWNTs einhergehende Quantisierung zur Ausbildung weiterer Subbänder führt. Die in 1D-Systemen besonders ausgeprägten Van-Hove-Singularitäten, welche lokalen Maxima der Zustandsdichte entsprechen, resultieren aus der Linearkombination der π -Elektronen (siehe Kapitel 2.1). In Abhängigkeit des Aufrollvektors \vec{C} bzw. der Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 ergeben sich genau $1/3$ metallische Röhren nach $(\vec{n} - \vec{m}) \bmod 3 = 0$ und $2/3$ halbleitende mit einer Bandlücke E_g , die mit dem reziproken Röhrendurchmesser skaliert. Folglich ist eine Charakterisierung der Chiralität von halbleitenden Proben nach optischer Anregung möglich, wobei die erzeugten Exzitonen nach Rekombination typischerweise im Nahinfrarot/Infrarot Lichtquanten emittieren.^[57]

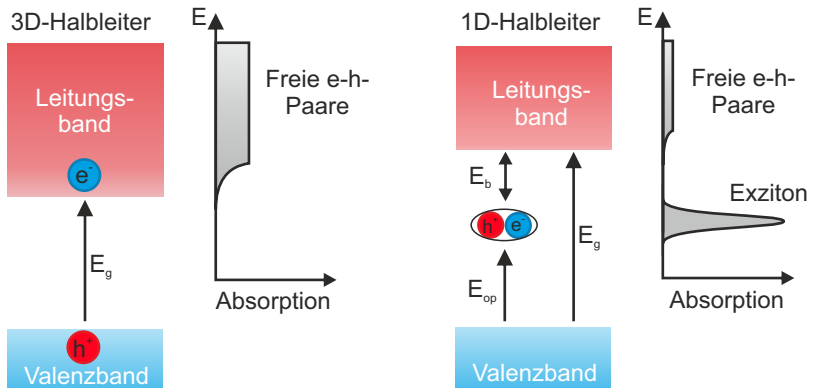


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Bandstruktur und die Auswirkung auf diese beim Übergang in ein eindimensionales System. Der auffälligste Unterschied ist die Verschiebung der Oszillatorstärke in den exzitonischen Zustand. Außerdem führt die geringe Abschirmung der Elektron-Loch-Paar-Wechselwirkung im 1D-System nach optischer Anregung E_{op} zur Ausbildung von Exzitonen. Diese sind um einen Beitrag E_b stabilisiert.

Exzitonen sind das Ergebnis der Stabilisierung E_b von freien Elektronen-Loch-

Paaren (eh) durch Coulomb-Wechselwirkungen und weisen durch die Korrelation der Coulomb-Kraft mit der dielektrischen Konstante eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel und in der Nähe befindlicher Reagenzien auf (siehe Abbildung 22).^[58] Die Bedeutung der Exzitonen ergibt sich für niederdimensionale Systeme aus der Übertragung eines Großteils der Oszillatorstärke frei angeregter Ladungsträger in diesen wasserstoffähnlichen Zustand.

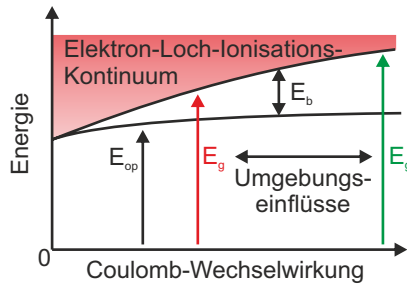


Abbildung 22: Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die elektronische SWNT-Struktur. Eine Modifikation der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern, z. B. durch eine Änderung des Lösungsmittels, führt zu unterschiedlichen Bandlückengrößen.

3. Methoden und Aufbauten

3.1 Mikroskop- und Spektroskopie-Messaufbau

Ein Aufbau zur Detektion der Emission einzelner auf einem ITO-Substrat adsorbierter Kohlenstoffnanoröhren erfordert eine besonders hohe Sensitivität der verwendeten Komponenten. Dies liegt an der sehr geringen Fluoreszenzquantenausbeute der SWNTs selbst, die darüber hinaus durch Wechselwirkung mit einem Substrat noch weiter reduziert wird.^{[59][60]} Ein diesen Anforderungen entsprechendes inverses Fluoreszenzmikroskop wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und wird nun vorgestellt (siehe Abbildung 23).

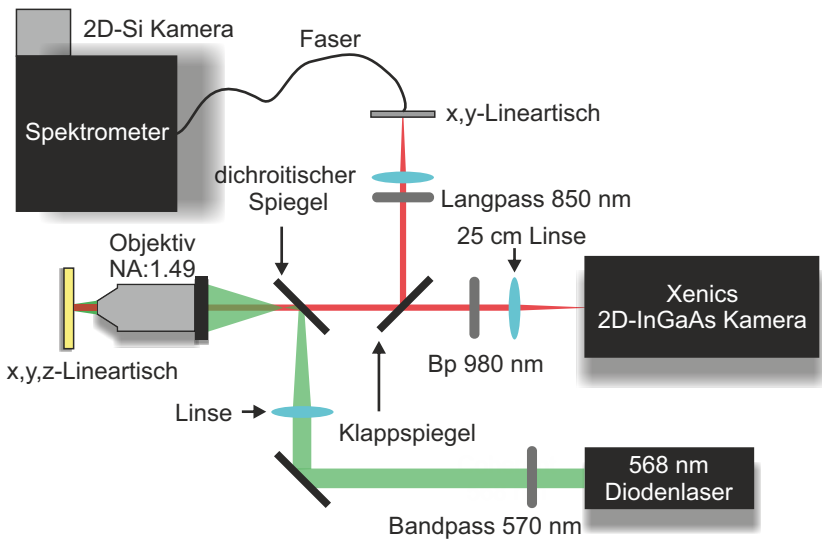


Abbildung 23: Darstellung des inversen Fluoreszenzmikroskops zur Detektion von einzelnen SWNTs auf ITO. Über eine Kombination an Bandpässen (Bp) bzw. dem Langpass können selektiv die (6,5)-SWNTs angeregt und detektiert werden werden.

Eine maximale Photolumineszenzintensität von (6,5)-SWNTs wird durch eine resonante optische Anregung in einen exzitonischen Zustand erzielt. Dies gelingt durch die Verwendung eines $\lambda = 568$ nm Diodenlaser der Firma *Coherent*, wobei die Anregungsenergie dem Übergang in das zweite exzitonische Subband entspricht. Der Laserstrahl wird hierbei über einen dichroitischen Spiegel der Firma *AHF Analysetechnik* mit einer Transmissions-Reflexions-Bandkante bei 600 nm auf ein TIRF-Objektiv (interne Totalreflexionsfluoreszenzmikroskopie, *engl.* total internal reflection fluorescence microscopy) der Firma *Nikon* mit einer numerischen Apertur von 1.49 reflektiert und von dort auf die Probe, welche auf einem x,y,z-Lineartisch der Firma *Attocube* fixiert ist, fokussiert. Durch eine 3.5 cm Linse vor dem dichroitischen Spiegel kann der Fokuspunkt des Laserstrahls verändert werden, sodass die Probenebene großräumiger bestrahlt wird. Hiermit vereinfacht sich zum einen das Absuchen der ITO-Oberfläche nach den CNTs und zum anderen wird ein Bleichen der Röhren durch zu hohe Anregungsintensitäten vermieden. Das Emissions- bzw. Ramansignal wird reflektiv mit dem TIRF Objektiv aufgesammelt und abhängig von der jeweiligen Messung über die 2D-InGaAs-Kamera (Indiumgalliumarsenid) der Firma *Xenics* bzw. über das Spektrometer mit einer 2D-CCD-Kamera (ladungsgekoppeltes Bauteil, *engl.* charge-coupled device) der Firma *Andor* detektiert. Somit ist es möglich, sowohl spektrale als auch räumliche Informationen über die Kohlenstoffnanoröhre während des Experiments zu erhalten. Die Vergrößerung M des Fluoreszenzmikroskops lässt sich wie folgt berechnen:^[61]

$$M = \frac{f_2}{f_1} \quad (46)$$

mit f_2 bzw. f_1 als Brennweite der abbildenden Linse (25 cm) bzw. des Objektivs. Die Brennweite des Objektivs errechnet sich über:

$$f_1 = \frac{T}{M_{Obj}} \quad (47)$$

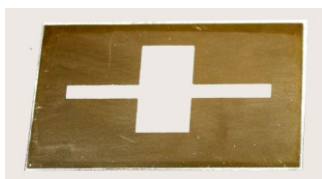
mit T als Tubuslänge und M_{Obj} als Vergrößerung des Objektivs. Für das verwendete TIRF-Objektiv mit $M_{Obj} = 60$ und $T = 200$ mm ergibt sich $M = 75$ und somit bei einer Pixelgröße der InGaAs-Kamera von 30 μm eine Auflösung von 400 Nanome-

tern pro Pixel. Zur Verbesserung des Signal-Hintergrundverhältnisses ist vor dem Diodenlaser ein Bandpassfilter 570 ± 5 nm, vor dem Spektrometer ein Langpassfilter $\lambda = 850$ nm (beide von der Firma *Thorlabs*) und vor der InGaAs-Kamera ein Bandpassfilter 980 ± 20 nm der Firma *AHF Analystechnik* installiert. Außerdem kann durch die Verwendung einer Faser mit 100 μ m Kerndurchmesser zur Einkopplung in das Spektrometer konfokal gemessen werden, wodurch eine weitere Hintergrundsignalreduktion erzielt wird.

3.2 Herstellung einer mikrofluidisch-elektrochemischen Zelle

Neben den Anforderungen an die Detektion der einzelnen SWNTs ist für eine spektroelektrochemische Untersuchung auch ein spezielles Design einer elektrochemischen Zelle nötig. Hierbei sind die Vorgaben, eine Zelle mit Arbeits- (AE), Gegen- (GE) und Referenzelektrode zu erstellen, welche sich mit einzelmolekülspektroskopischen Experimenten kombinieren lässt. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, verlangt die geringe Emissionsintensität einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre auf einem ITO-Substrat die Verwendung eines TIRF-Objektivs. Dessen Arbeitsabstand von lediglich $120\ \mu\text{m}$ verlangt ebenfalls, dass der Abstand von Arbeitselektrode zu Objektiv maximal $120\ \mu\text{m}$ beträgt. Diese Vorgabe kann durch die Einbettung der elektrochemischen Zelle in einem mikrofluidischen System erfüllt werden. Hierfür wird ein Master mit der gewünschten Kanalstruktur und den notwendigen Dimensionen benötigt, welcher dann zur Anfertigung des mikrofluidischen Chips herangezogen wird.

a) Fotofilm mit Mikrofluidikstruktur



b) Wafer mit Mikrofluidikstruktur

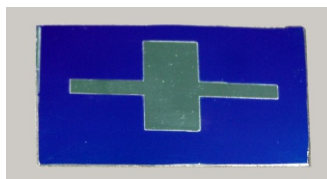


Abbildung 24: Fotofilm und Masterwafer für die Herstellung einer elektrochemischen Zelle.

Der Mikrofluidikmaster wird nach einer Methode von Bergler und Stocker angefertigt.^[62] In einem ersten Schritt wird ein Design mit der genauen Kanalstruktur des Mikrofluidikchips in dem Programm Corel Draw der Firma *Corel* erstellt. Diese Maske wird auf einen Fotofilm der Firma *Kodak/Igepa group GmbH* durch selektive Beleuchtung mit Hilfe des Fotoplotters Roland DXY-1250 der Firma *Roland DG Corporation* übertragen. Der so mit UV-Licht angeregte Film wird dann ca. 150 Sekunden lang durch leichtes Hin- und Herschwenken in einer 8 – 10 %-igen Accu-

max Rapid-Access-Lösung der Firma *Kodak* entwickelt. Nach einer Reinigung der Fotofilmoberfläche mit Wasser werden die optisch angeregten Bereiche des Films mit einer Natriumthiosulfat-Lösung fixiert und die unbelichteten entfernt. Die auf diese Weise erstellte Fotomaske, welche nochmals mit Wasser umspült wird, kann dann zur Anfertigung des Mikrofluidikmasters verwendet werden (siehe Abbildung 24 a)).

Zu diesem Zweck wird aus einem Siliziumwafer ein Rechteck der Größe 24.4 mm × 45.0 mm herausgebrochen, das sukzessiv durch eine Peroxomonoschwefelsäure-Lösung (1:2 H₂SO₄ / H₂O₂), Spülung mit Millipore-Wasser und Trocknung im Argonstrom gereinigt wird. Auf diesem sauberen Waferstück wird nach dessen Fixierung in einem Rotationsbeschichter 2 mL eines GM1070-Fotoresist der Firma *Gerstle* aufgetropft und bei 1600 $\frac{U}{min}$ gedreht, bis sich ein gleichmäßiger Film ausgebildet hat. Anschließend wird der ca. 60 µm dick beschichtete Wafer nach einer zehnmütigen Ruhephase für 30 Minuten bei 95°C gebacken. Danach wird die Fotomaske mit der mikrofluidischen Kanalstruktur auf den Wafer fixiert und für 10 Minuten mit einer UV-LED der Firma *Thorlabs* beleuchtet. Eine anschließende Backphase des Wafers von 3 Minuten bei 95°C beendet die Reaktion des Fotolacks, welcher dann in einem Propylenglykolmonomethylethylacetat-Bad (PGMEA) entwickelt wird. Mit dem so fertiggestellten Masterwafer (siehe Abbildung 24 b)) kann nun die Herstellung des mikrofluidischen Chips realisiert werden.

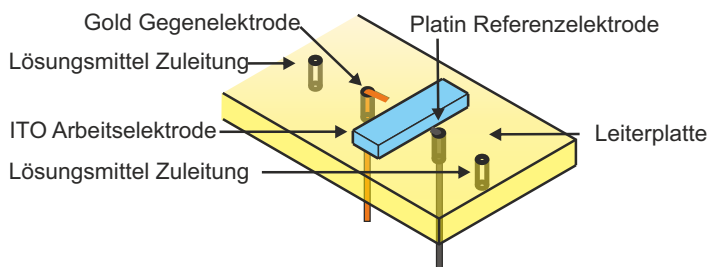
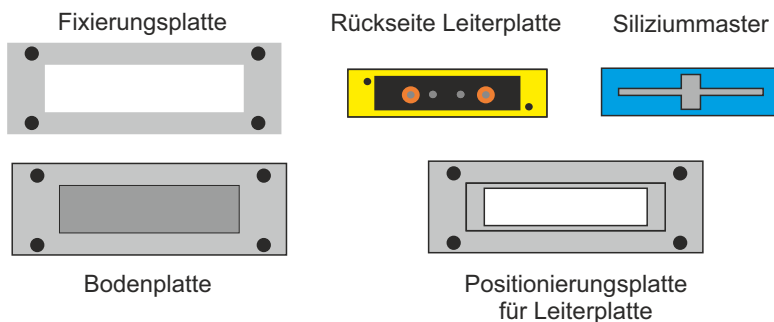


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Leiterplatte für die elektrochemische Zelle.

Als Ausgangspunkt dient hierfür die in Abbildung 25 dargestellte Leiterplatte, auf

welcher sich jeweils zwei Zuleitungen für das Lösungsmittel bzw. für die Elektroden (Gold Gegenelektrode und Platin Referenzelektrode) sowie ein 30 mm x 120 mm einseitig mit ITO beschichteter Deckglasträger (Arbeitselektrode) befinden. Um nun diesen Drei-Elektroden-Aufbau in ein mikrofluidisches System einzubetten, wird zuerst die Leiterplatte in eine – aus den in Abbildung 26 a) dargestellten einzelnen Elementen bestehende – Gießstation nach 26 b) montiert.

a) Einzelne Elemente der Gießstation: Frontansicht



b) Montagereihenfolge der Gießstation: Seitenansicht

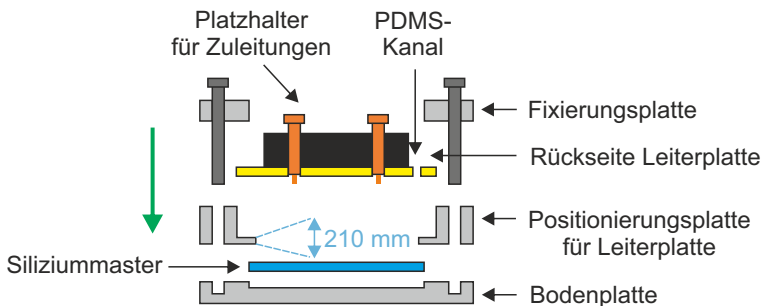


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Gießstation.

a) Frontansicht der einzelnen Elemente. b) Seitenansicht und Montage der einzelnen Elemente.

Danach wird über den PDMS-Kanal das flüssige Zweikomponenten-Polymer Sylgard

184 PDMS der Firma *MicCell* zugeführt und im Ofen bei 80°C für 2 Stunden ausgehärtet. Durch dieses Verfahren wird auf der Leiterplatte eine feste PDMS-Schicht (Polydimethylsiloxan) mit dem durch den Master vordefinierten Grabenverlauf bei einer Tiefe von ca. 60 µm erhalten (siehe Abbildung 27).

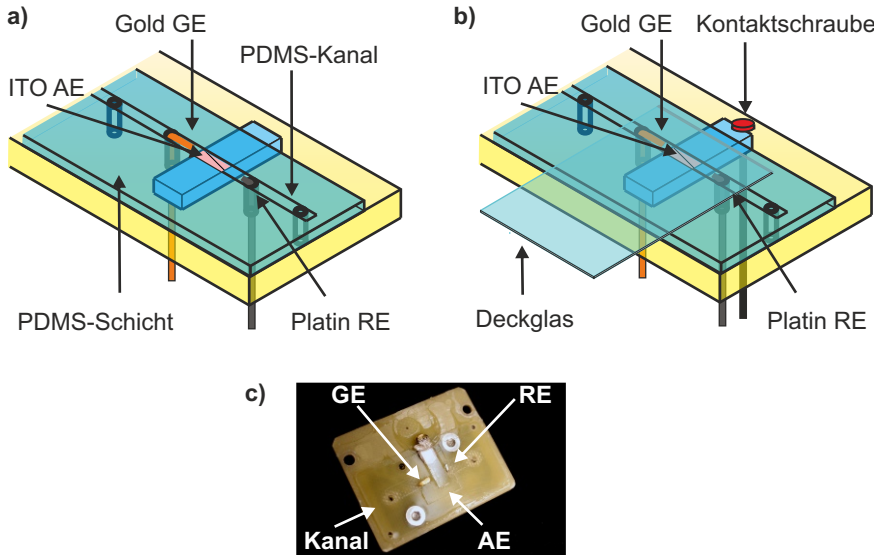


Abbildung 27: Darstellung der elektrochemischen Zelle in einem mikrofluidischem Chip. a) Elektrochemische Zelle nach Einbettung der Elektroden in die PDMS-Schicht. b) Darstellung mit Deckglas und Kontaktschraube. Originalbild von einer elektrochemischen Zelle in der Mikrofluidik ohne Deckglas.

Die Tiefe ist hierbei so gewählt, dass sich ein Bereich im Kanal an der Stelle der ITO Arbeitselektrode ergibt, welcher nicht mit PDMS überschichtet wird. Diese in Abbildung 27 a) rosa markierte Fläche dient bei den elektrochemischen Reaktionen als definierter aktiver Bereich, bei dem im Experiment ein Kontakt zwischen Lösemittel und AE stattfindet. Für ein komfortables Ankleben der Arbeitselektrode mit dem Potenziostaten wird zusätzlich der ITO-Deckglasträger mit einer Schraube kontaktiert.

Außerdem wird ein 20 mm x 22 mm großes Deckglas mit einer Schichtdicke von 80 μm auf die PDMS-Schicht positioniert (siehe Abbildung 27 b)), womit über eine nicht kovalente Verbindung mit der PDMS-Schicht die Grabenstruktur verschlossen und letztendlich der mikrofluidische Kanal gebildet wird.

3.3 Aufbau eines Handschuhkastens

Mit der hohen Sensitivität des Fluoreszenzmikroskops in Kombination mit den Elementen zur spektroskopischen Charakterisierung (siehe Kapitel 3.1) und der zur Einzelmoleküluntersuchung geeigneten elektrochemischen Zelle (siehe Kapitel 3.2) sind zwei wichtige Rahmenbedingungen für die spektroelektrochemischen Experimente an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren gelegt worden. Zusätzlich muss jedoch auch gewährleistet werden, dass die Experimente in Abwesenheit von Sauerstoff und/oder Wasser erfolgen, da sonst unerwünschte Nebenreaktionen durch diese Moleküle auftreten können. Ein bestmöglicher Ausschluss gelingt, wenn die spektroelektrochemischen Messungen innerhalb eines Handschuhkastens unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Ein solcher mit den zur Erhaltung der Inertgasatmosphäre gehörigen Komponenten ist im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut worden und wird nachfolgend beschrieben.

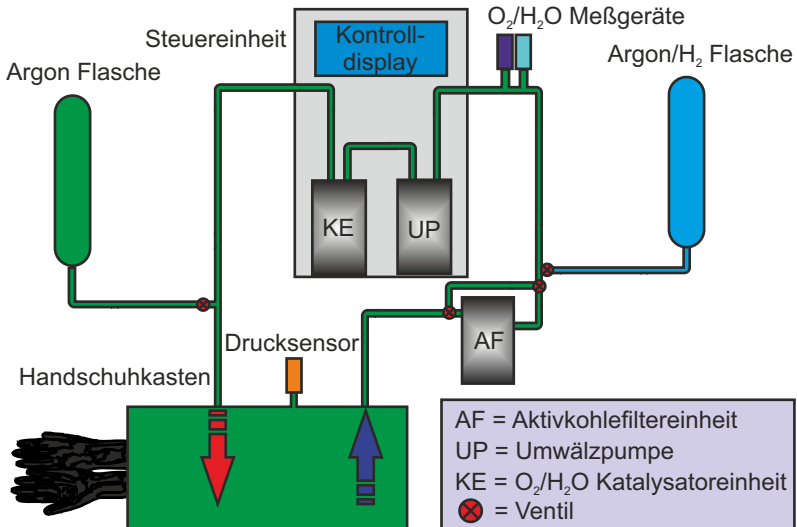


Abbildung 28: Schematische Darstellung des Handschuhkastens unter Inertgasatmosphäre mit den dazugehörigen Komponenten.

Der Handschuhkasten ist entsprechend Abbildung 28 mit drei Einheiten verbunden:

1. Eine Steuereinheit der Firma *MBraun* dokumentiert den Sauerstoff- und Wassergehalt. Außerdem wird hiermit der Maximal- bzw. Minimaldruck im Handschuhkasten kontrolliert und protokolliert.
2. Eine Katalysatoreinheit bestehend aus einem Gemisch aus Molsieb und einer Kupferverbindung, die zu einer weiteren Reduzierung des Wasser- bzw. Sauerstoffgehalts in der inerten Atmosphäre dienen.
3. Eine Aktivkohlefiltereinheit als Korrosionsschutz für die Ventile und metallischen Komponenten.

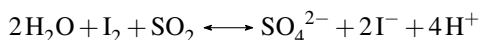
Mithilfe einer Umwälzpumpe wird das aus der Argonflasche bereitgestellte Inertgas im Handschuhkasten kontinuierlich über die Katalysatoreinheit geführt, womit eine Reduktion des Wasser- bzw. Sauerstoffgehalts auf $\ll 0.1$ ppm erreicht wird. Das Formiergas (Argon/Wasserstoff-Gemisch) kann zur Regeneration des Katalysators für 16 Stunden über die Katalysatoreinheit geleitet werden.

3.4 Vorbehandlung der Elektrolytlösungen

Neben der Sicherstellung der sauerstoff- und/oder wasserfreien Atmosphäre während der spektroelektrochemischen Experimente (siehe Kapitel 28) muss gewährleistet werden, dass der verwendete Elektrolyt die gleichen Bedingungen erfüllt. Hierfür ist sowohl eine Behandlung des Leitsalzes Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (TEATB) als auch des Lösungsmittels notwendig. Für die vorliegende Arbeit wurden zwei Elektrolytlösungen verwendet:

1. Dimethylformamid (DMF): Zur Vorbereitung dieser Lösung wird zuerst in einem 50 mL Schlenk Kolben, über 48 h bei 100 °C und $2 \cdot 10^{-3}$ mbar, 800 mg das Leitsalz getrocknet. Hierzu werden 20 mL absolutisiertes DMF der Firma *Merck* mit einem Restwassergehalt von 30 ppm zugegeben. In einem zweiten Schritt wird der Sauerstoffgehalt des Elektrolyten über eine Einfrier-Auftau-Methode minimiert. Bei dieser Prozedur wird die Lösung mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren und danach bei $p = 2 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert. Anschließend wird der Kolben wieder verschlossen und dessen Inhalt durch Eintauchen in einem Wasserbad aufgetaut, wodurch die gelösten Gase der flüssigen Phase ins Vakuum übergehen. Dieser Vorgang wird mindestens dreimal wiederholt.
2. Wasser: Im wässrigen Solvens kann auf jegliche Trocknungsschritte verzichtet werden. Die Einfrier-Auftau-Methode wird analog zu DMF durchgeführt.

Die so erhaltenen entgasten und eventuell getrockneten Elektrolytlösungen mit einer Konzentration von $10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ werden in die Handschuhkammer eingeschleust. Aufgrund der hohen Hydrophilie von DMF folgt eine zusätzliche Lagerung über 3 Å Molsieb. Hierdurch werden über einen Zeitraum von einer Woche Restwasserkonzentrationen – bestimmt aus Karl-Fischer-Titrationen – von ca. 20 ppm erreicht. Diese coulombmetrische Titriermethode basiert auf folgende grundlegende Reaktion zwischen Wasser und Iod in Gegenwart von Schwefeldioxid:^[63]



Hierbei wird Iod elektrochemisch an einer Elektrode durch Oxidation der in Lösung vorliegenden Iodidionen generiert.⁸ In Abwesenheit von Wasser liegt für eine definierte Spannung ein fest vorgegebenes Gleichgewicht zwischen Iod und Iodidionen vor. Nach Zugabe einer wasserhaltigen Probe hingegen findet die soeben beschriebene Reaktion statt, sodass sowohl die Iod- als auch die Wasser-Konzentration abgebaut wird. Die Rückführung in das Gleichgewicht verursacht einen Strom, der die Bestimmung der zugegebenen Wassermenge über das Faraday-Gesetz

$$Q_L = n \cdot z \cdot F \quad (48)$$

zulässt, mit Q_L als Anzahl der übertragenen Ladungen.^[64]

⁸ Die an der Kathode stattfindende Reaktion führt zur Bildung von Wasserstoff.

3.5 Vorbehandlung der mikrofluidisch-elektrochemischen Zelle

Neben den Vorkehrungen am Lösungsmittel muss auch die elektrochemische Zelle vor jeder Messung entsprechend präpariert werden. Hierfür gilt es zum einen einen möglichst guten Kontakt der Arbeitselektrode mit den Kohlenstoffnanoröhren zu erreichen und zum anderen die Oberflächen von jeglichen Verunreinigungen zu bereinigen. Aus diesem Grund werden die Gold Gegen- und die Platin Referenzelektrode jeweils mit einem Schleifpapier feiner Körnung behandelt und dann mit Ethanol in p.a. Qualität abgespült. Für die Reinigung der ITO-AE werden 10 μL einer frisch erstellten Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Volumenverhältnis von 2:1 auf die AE aufgetropft. Nach 5 Minuten wird diese sogenannte Peroxomonoschwefelsäure-Lösung durch Abspülen der Elektrode mit Millipore-Wasser entfernt und im Argonstrom getrocknet.



Abbildung 29: Miniatur-Vakuumkammer für die elektrochemische Zelle.

Für die Kontaktierung der Kohlenstoffnanoröhren mit der Arbeitselektrode werden 30 μL einer SWNT-Lösung (siehe Kapitel 3.8) großflächig auf die AE aufgebracht. Nach einer Minute wird die Flüssigkeit im Argonstrom entfernt, sodass nur eine dünne Schicht aus einzelnen CNTs auf der Oberfläche zurückbleibt. Eine Verbesserung der Haftung der Kohlenstoffnanoröhren wird außerdem dadurch erreicht, dass die elektrochemische Zelle in eine Miniatur-Vakuumkammer (siehe Abbildung 29) eingebracht wird, die dann für 24 Stunden bei 80 °C und 0.02 mbar in einem Ofen aufbewahrt wird. Durch den Unterdruck wird zudem eine Entgasung des Films und

der elektrochemischen Zelle erzielt. Die Vakuumkammer kann nach 24 Stunden als Ganzes in den Handschukasten eingeschleust werden.

3.6 Cyclovoltammetrie

Nach der Beschreibung des Aufbaus der elektrochemischen Zelle (siehe Kapitel 3.2) wird nun auf ein wichtiges analytisches Messverfahren der Elektrochemie - die Cyclovoltammetrie - eingegangen. Hierdurch kann eine neu erstellte Messzelle auf niederohmige Kontakte und eine optimale Redoxaktivität der Arbeitselektrode überprüft werden. Die cyclovoltammetrische Untersuchung erfolgt dabei über die Bestimmung des Redoxpotenzials eines bekannten Molekülsystems in dieser Zelle und einem Vergleich der ermittelten Werte mit den Literaturdaten. Außerdem kann durch eine solche Messung eine Quasi-Referenzelektrode, wie sie typischerweise in einem organischen Elektrolyten verwendet wird, kalibriert werden. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der experimentellen Vorgehensweise und der Interpretation der erhaltenen Daten aus einer cyclovoltammetrischen Messung eines reversiblen einelektronenübertragenden Redoxmoleküls.

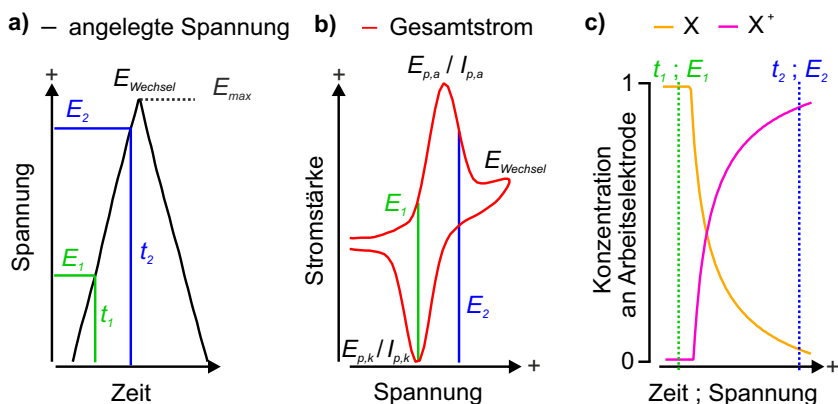
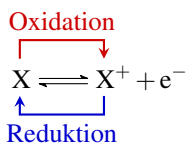


Abbildung 30: Spannungs-, Strom- und Konzentrationsverlauf während einer cyclovoltammetrischen Messung. a) zeigt die extern angelegte Spannung. b) Das hiermit korrespondierende Cyclovoltammogramm für die Redoxreaktion eines Ein-Elektronenmoleküls X/X^+ . c) Zeitliche bzw. spannungsgesteuerte Änderung der Konzentration an X bzw. X^+ nahe der Arbeitselektrode.

Die Messungen werden typischerweise in einem Drei-Elektroden-System durchgeführt, indem die angelegte Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode kontinuierlich zwischen einem positiven bzw. negativen Maximalpotenzial variiert wird (siehe Abbildung 30 a)). Der resultierende kapazitive und faradaysche Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wird detektiert und anschließend über das angelegte Potenzial aufgetragen. Der kapazitive Anteil ist das Ergebnis von Aufladungsprozessen an der Doppelschicht (siehe Kapitel 2.3) und der faradaysche entspricht der Umsetzung der redoxaktiven Moleküle an der Arbeitselektrode.^[65] Die Form des Cyclovoltammogramms wird dabei maßgeblich von den verwendeten Redoxmolekülen beeinflusst. Abbildung 30 b) zeigt den Verlauf bei einer reversiblen Einelektronenübertragung. Die Zunahme des faradayschen Stromflusses beim Hin- und Rückscan, welcher in einem anodischen $I_{p,a}$ bzw. kathodischen Maximum $I_{p,k}$ mündet, geht von der jeweiligen Oxidation bzw. Reduktion aus:



Das Auftreten zweier Maxima lässt sich aus der Konzentrationsänderung der einzelnen reaktiven Spezies erklären: Durch die sukzessive Erhöhung des Potenzials wird eine Beschleunigung des Elektronentransfers induziert, womit auch eine Abnahme der Oberflächenkonzentration der neutralen Spezies einhergeht. Diese Konzentrationsänderung kann zu Beginn durch einen Nachtransport aus der Lösung ausgeglichen werden (E_1 bzw. t_1). Sobald jedoch die Diffusion in Richtung Elektrode zum kinetisch limitierenden Faktor wird, erreicht der Stromfluss sein Maximum $I_{p,a}$ bzw. $I_{p,k}$. Eine weitere Erhöhung des angelegten Potenzials verursacht dann nur noch eine stärkere Verarmung an X an der Arbeitselektrode, die nicht mehr durch einen Hintransport aus der Lösung kompensiert werden kann, worin die Abnahme des faradayschen Stroms begründet liegt (Siehe Abbildung 30 (E_2 bzw. t_2)). Selbige Effekte finden sich auch beim Rückscan und der Reduktion wieder.^{[66] [29]}

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, lässt sich aus dem Cyclovoltammogramm das

Redoxpotenzial einer redoxaktiven Spezies bestimmen. Außerdem ist im vorherigen Absatz erläutert worden, dass die Ursache für das Auftreten der Maxima in der Diffusion der redoxaktiven Spezies begründet liegt. Der genaue Zusammenhang lautet:^[65]

$$E_{p,a} = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_{Ox}^{1/2}}{D_{Red}^{1/2}} \right) \quad (49)$$

$$E_{p,k} = E_{1/2} + 1.109 \frac{RT}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_{Ox}^{1/2}}{D_{Red}^{1/2}} \right) \quad (50)$$

Unter der Annahme, dass für die oxidative wie auch für die reduktive Form die Diffusionskonstanten D_{Ox} , D_{Red} identisch sind, ergibt sich folgender Zusammenhang:^[29]

$$E_{F,RedOx} = E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pk}}{2} \quad (51)$$

Auf der Grundlage dieser Überlegungen kann nun das absolute gemessene Potenzial der Quasi-Referenzelektrode Platin aus der in Kapitel 3.2 beschriebenen elektrochemischen Zelle bestimmt werden.

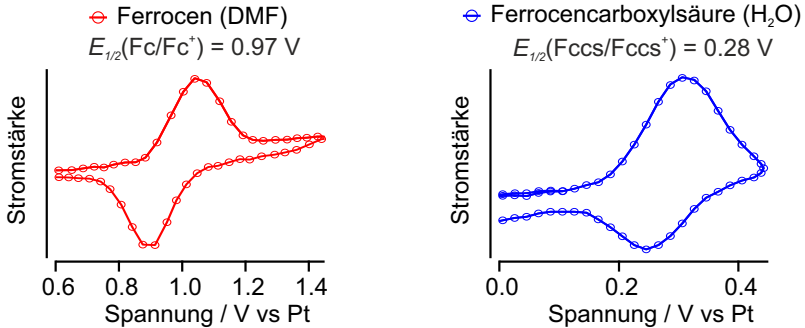


Abbildung 31: Bestimmung des Redoxpotenzials von Ferrocen bzw. Ferrocencarboxylsäure über Cyclovoltammetrie. Die erhaltenen Werte dienen der Kalibrierung der Quasi-Referenzelektrode Platin im jeweiligen Solvens.

Der Potenzialwert wird von dem geometrischen Aufbau der elektrochemischen Zelle,

dem verwendeten Elektrolyten und der Güte der Kontaktierungen der Elektroden beeinflusst. In organischen Lösemitteln wird typischerweise zur Kalibrierung der Referenzelektrode das Redoxpotenzial von Ferrocen (Fc) verwendet. Für die wässrige Umgebung greift man hingegen auf Ferrocenderivate wie Ferrocencarboxylsäure zurück (Fccs) (siehe Abbildung 31).^[67]

Die Bestimmung des Redoxpotenzials in DMF über Cyclovoltammetrie ergibt einen Wert von:

$$E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.97 \text{ V vs Pt}$$

In der Literatur findet sich weiterhin:^[68]

$$E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.69 \text{ V vs NHE}$$

woraus für DMF

$$E(\text{Pt}) = -0.28 \text{ V vs NHE}$$

berechnet wird. Die Vorgehensweise ist analog in wässriger Lösung mit dem einzigen Unterschied, dass als Redoxpaar $\text{Fccs}/\text{Fccs}^+$ verwendet wird, sodass entsprechend Abbildung 31 folgender Wert erhalten wird:

$$E_{1/2}(\text{Fccs}/\text{Fccs}^+) = 0.28 \text{ V vs Pt}$$

und von dem auf die Wasserstoffelektrode bezogenen

$$E_{1/2}(\text{Fccs}/\text{Fccs}^+) = 0.32 \text{ V vs NHE}$$

abgezogen wird.^{[69][70]} Hieraus resultiert:

$$E(\text{Pt}) = 0.04 \text{ V vs NHE}$$

Die Differenz der Platin-Potenziale für Wasser und DMF ist:

$$\Delta E = 0.04 \text{ V} + 0.28 \text{ V} = 0.32 \text{ V}$$

Die Solvensabhängigkeit spiegelt sich auch in der Emissionsänderung der SWNTs durch Spannungsvariation wider (siehe Kapitel 4.3). Weiterhin wird als Konvention gewählt, dass im Ergebnisteil die Spannung grundsätzlich gegenüber der eingesetzten Quasi-Referenzelektrode angegeben werden. Um die Ergebnisse aus den Messungen mit verschiedenen Lösungsmitteln klarer darzustellen, wird das Platinpotenzial in DMF als Referenz gesetzt. Somit wird durch Addition des soeben berechneten Differenzwertes $\Delta E = 0.32 \text{ V}$ das Potenzial in Wasser auf das in DMF korrigiert (siehe auch Kapitel 4.3.1).

3.7 Chemische Gasphasenabscheidung

Die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren gelingt typischerweise über die Laserablation, die Lichtbogen-Methode oder einem chemischen Gasphasenabscheidungsverfahren (*engl.* chemical vapour deposition, CVD). Nach Letzterem ist im Rahmen dieser Arbeit eine Apparatur aufgebaut worden, mit dem Ziel, selektiv (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren zu synthetisieren. Der experimentelle Aufbau, die Herstellung des benötigten Katalysatormischs und der Synthesevorgang selbst werden nun vorgestellt.

Der CVD-Aufbau lässt sich in zwei Bereiche einteilen: den Prozess- und den Transferbereich (siehe Abbildung 32).

Ersterer besteht im Wesentlichen aus einer Quarzröhre, dem Ofen und einer Kühlfalle zum Schutz der Vakuumpumpe vor den eingesetzten Edukten. In diesen Bereich wird, nachdem die Probe mit dem Katalysator in die Quarzröhre eingeführt wurde, der Wachstumsprozess durchgeführt.

Der Transferbereich ermöglicht durch die vier Eduktleitungen eine einfache Zufuhr von unterschiedlichen Reaktionspartnern und mit den zwei Flussmessgeräten FM1 und FM2 eine sehr genaue Kontrolle der zugefügten Eduktmengen. Zusätzlich ist durch die Trennung der Prozesskammer vom Transferbereich über die Transferschleuse eine Überführung der Probe unter Schutzgas möglich, was nicht nur eine schnellere Abkühlung der Probe nach Beendigung des Wachstumsprozesses ermöglicht, sondern auch eine höhere Probenherstellungsrate erlaubt. Außerdem liegt aufgrund der Verknüpfung der einzelnen Komponenten mit Metallröhren der Firma *Swagelok* bzw. Klammer- oder CF-Flansche der Firma *Pfeiffer Vacuum* ein stabiles Vakuum vor.

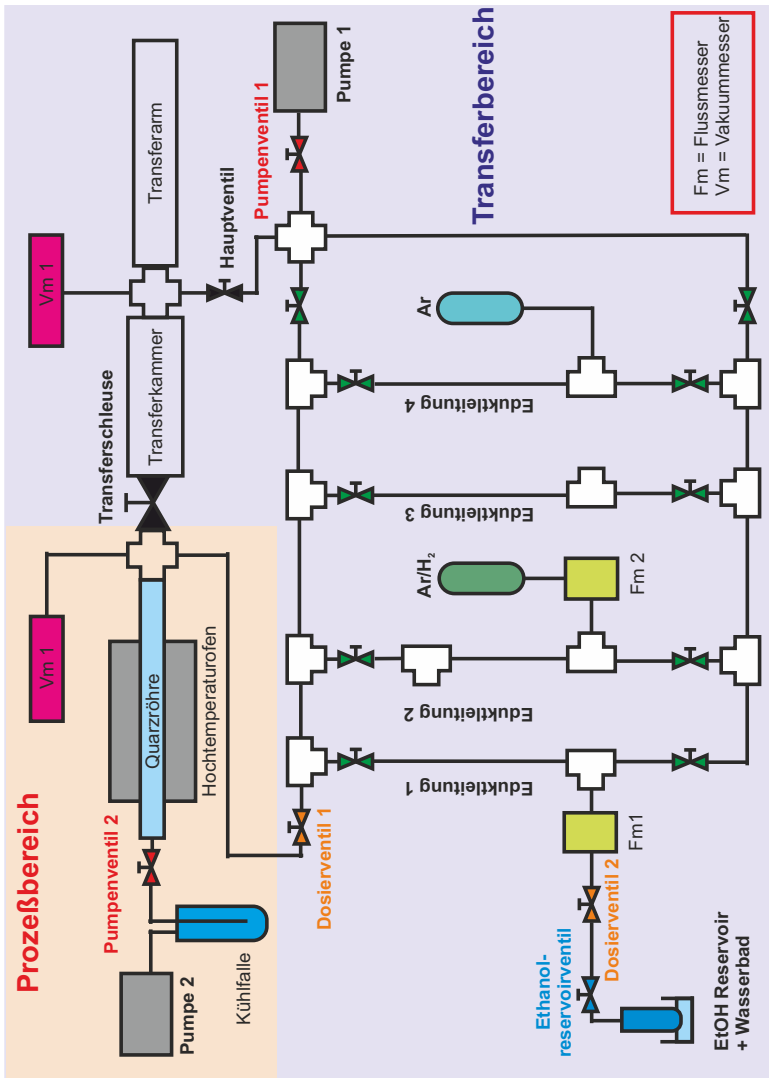


Abbildung 32: Schematische Darstellung des CVD-Aufbaus.

Die Herstellung des Katalysatorgemischs erfolgt nach der Methode von *Maruyama et al.*, indem in einem Falcon-Röhrchen 70 mg Eisenacetat, 120 mg Cobaltacetat und 1 g Zeolith Y vorgelegt werden.^[24] Dadurch ergeben sich Reinmetallgewichtskonzentrationen von jeweils 2.5 m%. Nach Zugabe von 20 mL Ethanol p.a. wird durch 10 minütige Beschallung (Sonifier *S-450A* der Firma *Branson*; Mikrospitze 5 mm; Output 3) eine Katalysatorsuspension hergestellt, welche dann für 24 Stunden bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet wird. Zur Synthese der CNTs werden 60 mg des Katalysators in einem Probenschiffchen verteilt und in die Quarzröhre eingeführt. Während der Hochtemperaturofen der Firma *Carbolite* auf 400 °C erhitzt wird, wird der Transferbereich zu Entfernung von Sauerstoff mehrmals mit Pumpe 1 evakuiert und über die Eduktleitung 4 mit Argon geflutet. Nach Erreichen der 400 °C in der Quarzröhre wird die Probe für 5 Minuten unter Luftatmosphäre oxidiert. Danach wird auch dieser Bereich durch vorsichtiges Öffnen des Dosierventils 1 evakuiert. Vakuumpumpe 2 wird eingeschaltet, das Pumpenventil 2 geöffnet und das Pumpenventil 1 geschlossen. Ein Argonstrom von 30 – 40 mbar wird durch Öffnung der Eduktleitung 4 und Feinregulierung über Dosierventil 1 eingestellt. Der Ofen wird dann auf die jeweilige Synthesetemperatur erhitzt. Nach Erreichen dieser wird die Eduktleitung 4 geschlossen bzw. Eduktleitung 1 geöffnet, auf 1 mbar evakuiert, bevor das Dosierventil 1 geschlossen wird. Anschließend wird das Pumpenventil 1, das Ethanolreservoirventil und das Dosierventil 2 geöffnet und der gewünschte Ethanol-durchfluss an Flussmeter 1 eingestellt. Danach wird Pumpenventil 1 geschlossen und Dosierventil 1 geöffnet, wodurch die Kohlenstoffquelle Ethanol mit gewünschtem Fluss und Druck über den Katalysator geleitet wird. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten wird zuerst das Ethanolreservoirventil und dann das Dosierventil 2 geschlossen und über die Öffnung der Eduktleitung 4 ein Argonstrom von 30-40 mbar eingestellt. Schließlich, wenn der Ofen auf ca. 100 °C abgekühlt ist, kann die Probe entnommen und nach der in Kapitel 3.8 erläuterten Methode aufgereinigt werden.

3.8 Kohlenstoffnanorohr-Probenpräparation

Zur Realisierung der spektroelektrochemischen Untersuchungen an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren war es notwendig das vorliegende SWNT-Ruß-Rohmaterial zu dispergieren, von größeren Agglomeraten zu trennen und für eine Kontaktierung auf eine Arbeitselektrode vorzubereiten. Als Ausgangsmaterial dient hierbei (6,5)-angereicherter SWNT-Ruß (SWeNT SG 65 der Firma *Southwest Nanotechnologies*) aus dem CoMoCAT-Verfahren, Ruß aus dem CVD-Verfahren (siehe Kapitel 3.7) und bereits dispergiertes und nach Längen sortiertes Material aus einer Kooperation mit Jeffrey Fagan und Ming Zeng. Für Letztere sind daher die Schritte der Ultraschallbehandlung und Zentrifugation, wie sie im Folgenden erläutert werden, nicht notwendig.

Die Aufreinigungsprozedur wird exemplarisch für das Ausgangsmaterial aus dem CoMoCAT-Verfahren vorgestellt. Zur Herstellung einer Suspension aus einzelnen Kohlenstoffnanoröhren werden 30 mg Rohmaterial zu 4 mL einer 1.5 m% Natriumdeoxycholat-Lösung (DOC) hinzugegeben. Die Herstellung der Suspension gelingt dann durch eine Beschallung mit dem Sonifier *S-450A* der Firma *Branson*. Bei diesem Prozess werden die Aggregatstrukturen aufgebrochen, was eine Anlagerung des zugegebenen Tensids an die einzelnen Nanoröhren ermöglicht.^[71] Das Auftrennen der Aggregate wird durch die bei der Beschallung entstehenden Kavitationsbläschen und deren Implosion bewirkt, indem die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Röhren überwunden werden.^[72] Um eine Beschädigung bzw. Verkürzung der Röhren zu vermeiden, wird die Beschallungsdauer auf 1 min begrenzt, womit ein guter Kompromiss von Entbündelung zur erhaltenen Länge der Röhren einhergeht.^[73] Nach der Beschallung werden nicht gelöste Partikel von der Suspension mit Hilfe der *Rotina 35 R*-Tischzentrifuge durch eine 30 minütige Zentrifugation separiert. Das Rohmaterial aus dem CVD-Verfahren wird nach der gleichen Aufreinigungsprozedur behandelt, jedoch mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen, Beschallungs- und Zentrifugationszeiten (siehe Tabelle 1 für Details). Außerdem kann auf die im

nächsten Absatz beschriebene Weiterbehandlung verzichtet werden, sodass die CVD-Proben direkt mittels Absorptionsspektroskopie charakterisiert werden.

Da die CoMoCat- bzw. die aus der Kooperation erhaltenen Dispersionen für die spektroelektrochemischen Experimente verwendet werden sollen, müssen diese über 3 Tage gegen eine 0.3 w% Natriumdeoxycholat-Lösung dialysiert werden. Damit geht eine Reduzierung der DOC-Konzentration an den SWNT-Oberfläche ein, die wiederum eine verbesserte Kontaktierung der Kohlenstoffnanoröhren mit der Elektrode ermöglicht. Der gewählte Wert von 0.3 w% ergibt sich durch die hierbei gegebene Stabilität der kolloidalen Lösung in diesem Konzentrationsbereich.

Die Charakterisierung der dispergierten Proben erfolgt durch Absorptionsmessungen an dem Cary 5000-UV-Vis-NIR-Spektrometer der Firma *Varian* und ermöglicht eine qualitative Aussage über die Verteilung der einzelnen Chiralitäten im Rohmaterial. Hierfür werden ca. 100 μL der CNT-Lösung in eine Küvette mit einer Schichtdicke von 1 cm eingefüllt und in einem Wellenlängenintervall von 1 nm bei einer Integrationszeit von 0.1 sek pro Wellenlängenintervall gemessen. Die Korrektur der erhaltenen Absorptionsspektren geschieht über eine Hintergrundmessung aus der letzten Dialyselösung mit 0.3 m% DOC oder aus einer DOC-Lösung mit 1.5 w%.

	CoMoCat-Material	CVD-Material
Eingesetzte Menge	30 mg in 4 mL 1.5 m% DOC	20 mg in 6 mL 1.0 m% DOC
Beschallungsdauer	1 Minute	120 Minuten
Zentrifugationsdauer	10 Minuten	10 Minuten

Tabelle 1: Übersicht über den CNT-Rohmaterial-Aufreinigungsprozess.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die nachfolgenden Kapitel fassen nun die in dieser Doktorarbeit durchgeführten Messungen und deren Ergebnisse zusammen und stellen Interpretationsmöglichkeiten zur Beschreibung der beobachteten Effekte vor. Die im Folgenden präsentierten Resultate werden aus Experimenten erhalten, die sich in zwei Blöcke unterteilen lassen: die spektroelektrochemische Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren und die chemische Gasphasenabscheidung mit Ethanol zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren.

Der erste Block beschäftigt sich zunächst mit den aus inter- und intrapartikulären Analysen erhaltenen Redoxpotenzialen von (6,5)-SWNTs in DMF und deren Änderung durch die Interaktion mit der Umgebung. Aus den gewonnenen Erkenntnissen werden Einflüsse von Ferrocen und Wasser auf die Redoxchemie von SWNTs erläutert und anschließend auf der Grundlage der spektroelektrochemischen Daten der Reaktionsweg, die Kinetik und die einzelnen Reaktionspartner für eine beobachtete SWNT-Wasser Reaktion eruiert.

Der zweite Block, welcher sich mit der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren über eine chemische Gasphasenabscheidung befasst, gibt einen Überblick über die Auswirkungen von Druck, Temperatur und Durchfluss auf die Röhrenverteilung des erhaltenen Endprodukts.

4.1 Spektroelektrochemie an einzelnen SWNTs

Stand der spektroelektrochemischen Forschung an CNTs:

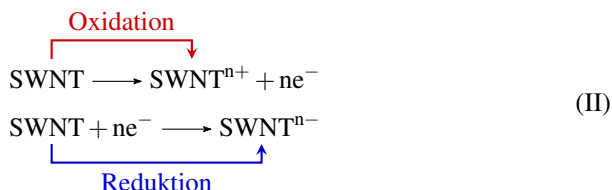
Die Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren durch Kombination elektrochemischer und spektroskopischer Methoden erweitert das Verständnis der Reaktivität von CNTs durch eine Darstellung der potenzialbeeinflussten elektronischen CNT-Struktur und ihrer Modifikation als Ursache der Wechselwirkung mit Molekülen. Durch diese Erweiterung des Wissensstandes ergeben sich grundlegende Vorteile für einen Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren in elektronischen Bauteilen (siehe Kapitel 1.).

Im Kapitel 2.5 wurde gezeigt, dass die Reaktivität eines Halbleiters durch die Größe der Bandlücke, die Positionen der Bandkanten und die des Fermi-Potenzials beeinflusst wird. Grund hierfür ist, dass mit Hilfe dieser Parameter eine Aussage getroffen werden kann, ob und in welche Richtung ein Elektronentransfer zwischen einem Halbleiter und einer in Kontakt stehenden Komponente stattfindet (siehe Kapitel 2.2 und 2.5).

In dreidimensionalen Halbleitern kann durch die Verwendung der Absorptionsspektroskopie die Bandlückengröße E_g direkt gemessen werden. Für Kohlenstoffnanoröhren ist diese Vorgehensweise jedoch aus folgenden Gründen nicht zielführend:

1. Die im Absorptionsspektrum von Kohlenstoffnanoröhren dominierenden Banden können exzitonischen Übergängen zugeordnet werden. Nach Kapitel 2.6 liegen diese – um eine zusätzliche Bindungsenergie ($E_b = 0.1 \text{ eV} - 1.0 \text{ eV}$) stabilisierten – gebundenen Elektron-Loch-Paare (eh) energetisch tiefer als ihre freien Analogons. ^{[58] [74]}
2. Die Absorptionsbanden, die E_g entsprechen, sind aufgrund der Tatsache, dass ein Großteil der Oszillatorstärke im 1D-System vom Kontinuum in den Exzitonienübergang transferiert wird, nur schwach ausgeprägt bzw. nicht vom Hintergrund unterscheidbar. ^[75]

Daher ist als alternativer Ansatz die Bestimmung der Bandlücke über eine spektroskopische Untersuchung der Änderung der Raman-, Absorptions- oder Fluoreszenzsignale bei einem Ladungstransfer in das Leitungs- bzw. Valenzband der CNTs denkbar. Dieser kann beispielsweise durch eine Redoxreaktion mit Molekülen, welche in Wechselwirkung mit der Nanoröhre treten, initiiert werden.^{[76][77][78]} Nachteilig hierbei ist jedoch, dass zum einen die Konzentration an Elektronen und Löchern in den SWNTs nur schwer zu steuern ist und zum anderen, dass bereits eine Moleküladsorption an der Kohlenstoffnanoröhroberfläche eine Modifizierung der elektronischen Eigenschaften verursachen kann. Eine bessere Vorgehensweise ist daher eine spannungsgesteuerte, kontrollierte Zugabe von Ladungen über eine CNT-funktionalisierte Elektrode.^[79] Der zugrundeliegende Vorgang ist dabei die Verschiebung des Fermi-Potenzials in den Kohlenstoffnanoröhren (siehe Kapitel 2.4), sodass bei geeigneten Werten folgende Redoxreaktion stattfinden kann:



Für die Potenzialdifferenz der Oxidation E_{Ox} bzw. der Reduktion E_{Red} wird der Begriff des Redoxpotenzials ΔE_{RedOx} :

$$|E_{Ox} - E_{Red}| = \Delta E_{RedOx}
 \tag{52}$$

eingeführt. In diesem Zusammenhang muss angemerkt werden, dass die Anzahl der übertragenen Ladungen in der Redoxreaktion unspezifisch ist und daher unterschiedliche E_{Ox} - bzw. E_{Red} -Werte in Abhängigkeit von der jeweils genutzten analytischen Methode und ihrer Sensitivität auf Ladungsträgeränderungen erhalten werden können.^{[80][81][22][82][83]} So stimmen die aus den bisherigen Experimenten erhaltenen ΔE_{RedOx} -Werte – insbesondere bei photolumineszenzspektroskopischen Untersuchungen – nicht mit den theoretisch berechneten Bandlücken E_g überein.^{[84][85]} Allerdings

findet sich stets die gleiche Proportionalität zwischen ΔE_{RedOx} und dem Durchmesser der CNT d_{CNT} wieder, entsprechend der Skalierung zwischen E_g und d_{CNT} :^{[86] [22]}

$$E_g \propto \frac{1}{d_{CNT}} \quad (53)$$

Eine Erklärung für den Unterschied zwischen dem Redoxpotenzial und der theoretisch ermittelten Bandlückengröße liefern die Berechnungen von *Spataru* und *Léonard*, welche eine starke Renormalisierung von E_g durch eine Erhöhung der Löcherkonzentration in einer Kohlenstoffnanoröhre postulieren.^[87] Zu berücksichtigen ist aber auch, dass die Güte der CNT, das verwendete Solvens und sonstige Änderungen an der dielektrischen Umgebung eine Modifizierung von E_{Ox} - bzw. E_{Red} verursachen können (siehe Kapitel 2.6). Außerdem muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Sensitivität des Signals in der jeweils verwendeten spektroskopischen Methode die erhaltenen ΔE_{RedOx} -Werte mitbestimmt. Aus alledem folgt, dass $e\Delta E_{RedOx}$ somit nicht zwangsläufig E_g entspricht.

Um die Abweichung der verschiedenen Redoxpotenziale zu klären und eine bessere Einsicht in die Redoxchemie von CNTs im Allgemeinen zu erhalten, ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Hilfe spektroelektrochemischer Untersuchungen das Redoxpotenzial einzelner (6,5)-SWNTs durch kontrollierte Ladungsaustauschreaktionen zwischen den SWNTs und einer Arbeitselektrode bestimmt worden. Die aus der CNT-Photolumineszenzänderung erhaltenen Ergebnisse werden den literaturbekannten Werten aus Ensemblemessungen gegenübergestellt. Über eine lokale Analyse des spannungsabhängigen CNT-Emissionsverlauf werden einzelne Effekte registriert, welche einen Einfluss auf das Reduktions- bzw. Oxidationspotenzial ausüben. Eine statistische Auswertung der Verteilung von E_{Red} , E_{Ox} und ΔE_{RedOx} für 59 (6,5)-SWNTs ergibt zudem einen Aufschluss, welche Wechselwirkung dominierend für die Größe der bestimmten Werte ist. Die erhaltenen Datensätze aus der inter- und intrapartikulären Analyse der Redoxpotenziale werden anschließend miteinander verglichen, womit der Einfluss des Dispergiermittels auf die Redoxchemie von CNTs weiter aufgeklärt werden kann. Über eine Untersuchung der absoluten Breite des Intensitätsabfalls – ausgelöst durch die Reduktions- bzw. Oxidationsreaktion

– wird außerdem die Löschungseffizienz der Ladungsträger abgeschätzt. Schließlich wird über eine Kombination der Photolumineszenzdaten mit Ramandaten die relative Quantenausbeute der (6,5)-SWNTs in Relation zur angelegten Spannung eruiert. Auf dieser Grundlage kann überprüft werden, ob für die spannungsgesteuerte Löschung der PL ein von Hertel *et al.* vorgeschlagener Mechanismus gilt, woraus auch ein Zusammenhang zwischen der Sensitivität der Photolumineszenz (PL) von Kohlenstoffnanoröhren und deren Ladungszustand erhalten wird.

4.1.1 Das Redoxpotenzial einzelner (6,5)-SWNTs in DMF

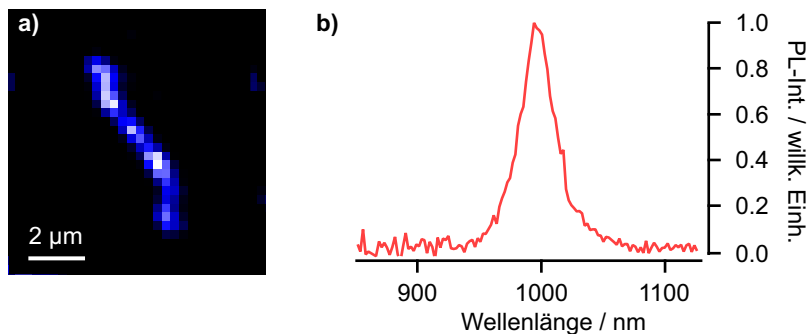


Abbildung 33: Photolumineszenz einer einzelnen (6,5)-SWNT. a) Falschfarbenbild der PL-Intensität einer (6,5)-SWNT auf ITO angeregt mit $\lambda_{ex} = 568 \text{ nm}$. b) Das dazugehörige Spektrum detektiert über einem Silizium-Detektor an einem Spektrometer mit 300 Linien Blazegitter (Blaze = 1000 nm).

In Abbildung 33 ist ein typisches Falschfarbenbild der Emissionsintensität a) mit der dazugehörigen spektralen Verteilung einer einzelnen (6,5)-SWNT auf ITO b) abgebildet. Die Intensitätsänderung der CNT-Emission wird in den hier vorgestellten spektroelektrochemischen Experimenten als Sonde für die Spannung bzw. für die durch Molekülzugabe initiierten Redoxreaktionen verwendet. Die über eine Voigt-Ausgleichskurve bestimmte Halbwertsbreite beträgt 33 nm mit einem Intensitätsmaximum bei 995 nm. Die Stokes-Verschiebung des PL-Signals von $\sim 9 \text{ nm}$ relativ zu CNTs in Lösung kann auf eine Wechselwirkung mit der ITO-Arbeits Elektrode zurückgeführt werden.^{[88][89]}

Abbildung 34 a) zeigt exemplarisch die Auswirkung eines anodischen Potenzials auf die PL-Intensität I_{PL} einer einzelnen (6,5)-SWNT. Infolge der Reduktionsreaktion nimmt bei $E \lesssim +0.40 \text{ V}$ die Photolumineszenz fortschreitend ab, bis sie vollständig gelöscht wird ($E \lesssim 0.00 \text{ V}$). Abbildung 34 b) stellt den Verlauf für mehrere anodische und kathodische Zyklen dar und verdeutlicht zum einen das hohe Wechselverhältnis

zwischen dem angelegten Potenzial E und I_{PL} . Zum anderen wird gezeigt, dass aufgrund der hohen Reinheit des Lösungsmittels ein mehrfaches Durchlaufen der Zyklen bei gleichbleibender Maximalintensität für die neutrale SWNT-Form möglich ist.^{[66][90]} Im Gegensatz dazu können redoxaktive Verunreinigungen (nach einer anodischen bzw. kathodischen Polarisierung) kovalente Bindungen mit den SWNTs ausbilden, womit eine Zerstörung der Gitterstruktur und eine dauerhafte Minderung der PL-Intensität einhergeht.^{[91][92]} Eine solche Nebenreaktion wird beispielsweise in Anwesenheit von Wasser beobachtet, deren zugrunde liegender Mechanismus ausführlich im Kapitel 4.3 behandelt wird.

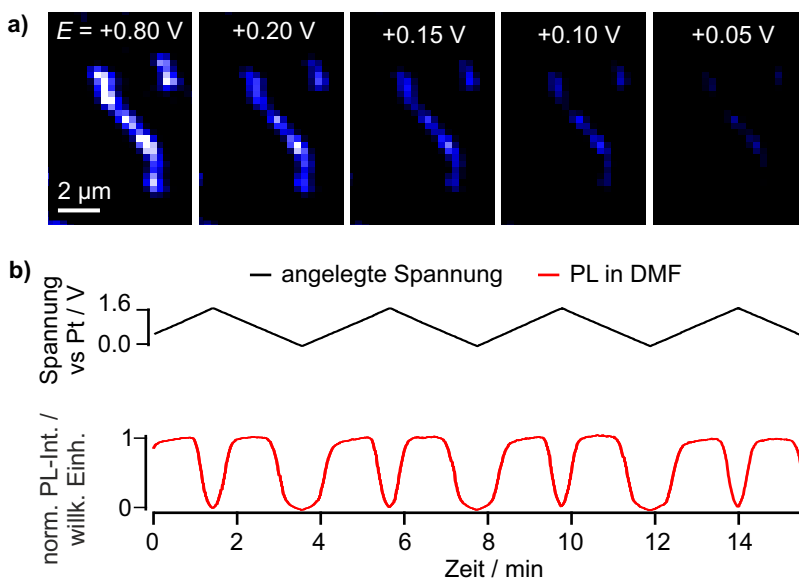


Abbildung 34: Korrelation zwischen Emissionsintensität und angelegter Spannung. a) Bilderserie einer einzelnen Röhre bei verschiedenen Spannungen und die damit korrespondierende Emissionsabnahme durch die Reduktion zu SWNT^{n-} . b) Auswertung der Pixelintensität über die Zeit für die gesamte SWNT.

Die Beobachtung der Photolumineszenzlöschung bei hohen Potenzialen lässt sich durch folgenden Prozess erklären: Das Anlegen einer Spannung verschiebt das intrinsische Fermienergielevel E_{Fi} der undotierten Röhre, sodass bei Überschneidung mit defektinduzierten Zuständen und/oder mit dem Valenz- bzw. Leitungsband eine Übertragung von Löchern bzw. Elektronen in der Röhre stattfindet (siehe Abbildung 35 a)).

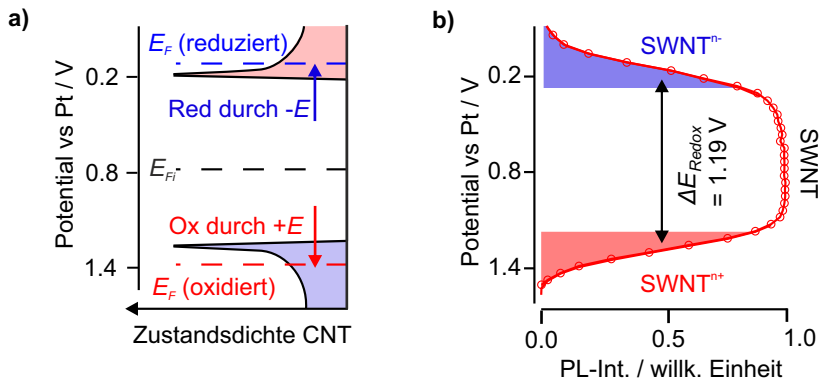


Abbildung 35: a) Schematische Darstellung der elektronischen Struktur und die Auswirkung der Spannungsvariation auf die Ladungsträgerdichte der SWNT. Der Übersichtlichkeit halber wurden keine defektinduzierten Zustände eingezeichnet. Da die Photolumineszenz sehr empfindlich auf Ladungsträgeränderungen reagiert, kann die Besetzung solcher Zustände zu einer frühzeitigen Löschung der PL führen (siehe Kapitel 4.1.6 für weitere Erläuterungen). In diesen Fall muss E_F nicht zwingend innerhalb des Valenz- bzw. Leitungsbandes liegen. b) Die Intensitätsabnahme der Kohlenstoffnanorohremission für höhere Potenziale kann über eine Oxidation oder Reduktion der SWNTs erklärt werden.

Die dazugehörige Redoxreaktion wurde in Schema II beschrieben. In der jeweiligen geladenen Spezies $SWNT^{n+}$ bzw. $SWNT^{n-}$ kann die Abnahme der PL-Signalstärke über ein Bleichen des optischen Übergangs bzw. über einen nichtstrahlenden Zerfall der Exzitonen durch Wechselwirkung mit den Ladungsträgern beschrieben werden.^{[93][94]} Der Bereich mit konstanter maximaler Intensität entspricht dabei der

neutralen SWNT-Form, die vorliegt, wenn aufgrund des Fehlens von Zuständen (Bandlücke) kein Ladungstransfer möglich ist (siehe Abbildung 35 a)).

Das Reduktions- bzw. Oxidationspotenzial wird graphisch aus der Auftragung von I_{PL} über E bestimmt und entspricht dem jeweiligen Spannungswert mit 50% der Ausgangsintensität (siehe Abbildung 35 b)). Für die exemplarisch ausgewählte einzelne (6,5)-SWNT ergibt sich demnach:

$$\begin{aligned} E_{Red} &= +0.15 \text{ V} \\ E_{Ox} &= +1.34 \text{ V} \\ \Delta E_{RedOx} &= +1.19 \text{ V} \end{aligned}$$

Unter Vorwegnahme der Ergebnisse der statistischen Auswertung im Kapitel 4.1.4 können die soeben erhaltenen Werte als Referenz für die nachfolgenden Diskussionen herangezogen werden. Eine Gegenüberstellung mit den Literaturdaten zeigt, dass das bereits in der Einführung beschriebene Phänomen der unterschiedlichen Redoxpotenziale in Verbindung mit der verwendeten spektroskopischen Methode auch bei der Einzelrohrmessung vorliegt. Dementsprechend stimmen die über Photolumineszenzänderungen bestimmten Redoxpotenziale gut miteinander überein (Einzelrohrmessung $\Delta E_{RedOx} = 1.19 \text{ V}$, Ensemblemessung $\Delta E_{RedOx} = 1.20 \text{ V}$), weichen aber stark von den aus Raman- und Absorptionsmessungen ermittelten Werten ab (Ensemblemessung $\Delta E_{RedOx} = 1.60 \text{ V} - 1.80 \text{ V}$).^{[95] [22] [81] [20]} Eine solche Beobachtung liegt zudem nicht nur bei Kohlenstoffnanoröhren vor, sondern auch bei der "Dotierung"⁹ von leitfähigen Polymeren mit Fullerenen, wie bereits 1992 von Morita *et al.* beobachtet.^[96] Auf dieser Grundlage muss angenommen werden, dass der Lösungsprozess des Photolumineszenzsignals verschieden von der des Absorptions- bzw. Ramansignals ist. Diese Vermutung wird unterstützt durch Experimente von Hertel *et al.*, die eine molekülinduzierte PL-Abnahme auf einen diffusionslimitierten

⁹ In der Literatur wird oftmals fälschlicherweise der Begriff der Dotierung für eine Ladungstransferreaktion verwendet. Es muss jedoch beachtet werden, dass im Gegensatz zu dem Prozess der Reduktion bzw. Oxidation eine Dotierung den Einschluss von Fremdmolekülen in ein System bezeichnet und dieses dabei nicht geladen wird (siehe auch Kapitel (2.1)).

Stoßprozess zwischen den Exzitonen und den Löschzentren Q – erzeugt über die CNT-Molekül-Wechselwirkung – zurückführen konnten.^[97] Die hierbei ermittelte Relation zwischen der relativen Quantenausbeute Φ_{CNT} und Q lautet:

$$\Phi_{CNT} \propto \frac{1}{[Q]^2} \quad (54)$$

In Kapitel 4.1.6 wird überprüft, ob dieses Modell auch auf die spannungsgesteuerte Emissionsänderung von Kohlenstoffnanoröhren angewendet werden kann.

4.1.2 Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die Größe des Redoxpotenzials

Die Verknüpfung der elektrochemischen Experimente mit der Einzelmolekülspektroskopie ermöglicht im Gegensatz zu Ensemblemessungen die Betrachtung der Redoxchemie individueller (6,5)-SWNTs. Durch die maximale Bildauflösung von 400 nm (siehe Kapitel 3.1) kann zudem bei einer ausreichenden Länge der Kohlenstoffnanoröhre eine lokale Analyse des Intensitätsverlaufs durchgeführt werden. In diesem Kapitel wird durch den Vergleich einzelner Pixel verschiedener SWNTs in einer Messung die Variation von ΔE_{RedOx} aufgezeigt und hierfür mögliche Interpretationen vorgestellt.

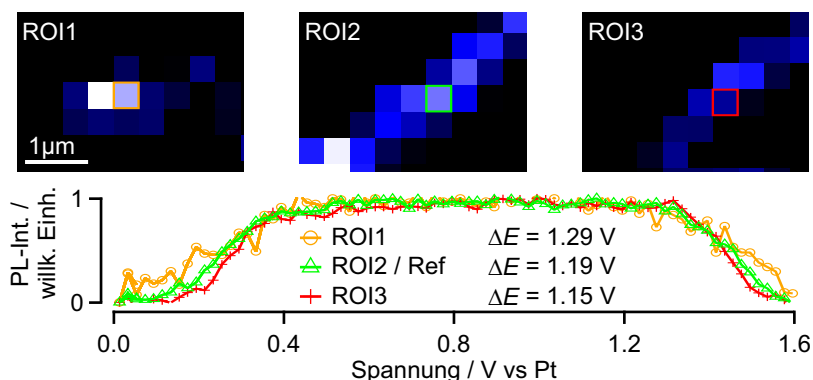


Abbildung 36: Unterschiedlicher Intensitätsverlauf für drei verschiedene Röhren innerhalb einer Messung. Bezogen auf ROI2 (Referenz) findet die Emissionsabnahme bei Spannungsvariation für ROI1 später bzw. für ROI3 früher statt. Die Falschfarbenbilder der PL-Intensität sind bei $E = +0.80 \text{ V}$ aufgenommen worden.

Die Emissionsabhängigkeit bei Spannungsänderung ist in Abbildung 36 für drei "Regionen von Interesse" (*engl.* Region of Interest, ROI) verschiedener (6,5)-SWNTs gezeigt, wobei ROI2, entsprechend der Diskussion in Kapitel 4.1.1 und 4.1.4 als Referenz dient. Aus der Auswertung der einzelnen Verläufe folgt erstens, dass die ano-

dischen bzw. kathodischen Reaktionen bei unterschiedlichen Spannungen stattfinden und zweitens, dass E_{Red} und E_{Ox} so miteinander im Wechselverhältnis stehen, dass sie, jeweils bezogen auf den Referenzverlauf, entweder bei höheren bzw. niedrigeren Potenzialen liegen. Diese symmetrische Änderung um das intrinsische Fermi-Niveau $E_{Fi} \approx 0.80$ V resultiert in verschiedenen großen ΔE_{RedOx} -Werten.

Diverse Faktoren tragen zu einer Verschiebung von E_{Red} bzw. E_{Ox} bei. So können sie experimenteller Natur sein, wenn beispielsweise durch hohe Spannungen bzw. durch lange kathodische bzw. anodische Zyklen Polarisierungseffekte auftreten. Hierunter versteht man eine Änderung des elektrochemischen Potenzials und der Leitfähigkeit der Elektroden durch Molekülanlagerungen an ihren Oberflächen.^[98] Abgesehen davon wirken sich auch leichte Variationen in der Elektrodengeometrie auf das absolute Referenzpotenzial aus.^[66] Für die hier vorgestellten Ergebnisse können allerdings derartige Effekte ausgeschlossen werden: zum einen, weil mit einer hohen Scangeschwindigkeit von $\Delta E = \pm 10 \frac{mV}{s}$ gemessen wurde, und zum anderen wegen der Fixierung der Elektrodenposition durch die PDMS-Schicht in dem Mikrofluidikchip. Hinzu kommt, dass die oben erwähnten Einflüsse alle Bereiche der Probe gleichermaßen betreffen. Somit können sie nicht die beobachteten individuellen Unterschiede erklären.

Neben den experimentellen Ursachen üben auch röhrenintrinsische Effekte eine Wirkung auf die spannungsgesteuerte Emission aus. Möglich sind zum Beispiel Defekte in der Röhrenstruktur, die eine Änderung des Helmholtz-Schicht-Aufbaus und deren Potenzialabfall verursachen. Wie in Kapitel 2.4, Abbildung 15 b) erläutert, führt diese Potenzialänderung zu einer symmetrischen Positionsverschiebung der Valenz- und Leitungsbandkante. Ferner konnte in Experimenten von Zunger *et al.* gezeigt werden, dass Defekte bzw. die Umorientierung der Atome eines Systems in einer symmetrischen Verschiebung von E_{Red} bzw. E_{Ox} resultiert.^{[99] [100]} Diesen Wechselwirkungen gemein ist aber, dass ΔE_{RedOx} konstant bleibt (dieses Phänomen wird in Kapitel 4.1.3 behandelt).

Ein weiterer zu beachtender Punkt ist der Moleküleinfluss auf die dielektrische Umgebung der Kohlenstoffnanoröhren. Hierbei spielen insbesondere Restkonzentrationen

des Dispergiermittels Natriumdeoxycholat, welches zur Herstellung der Nanorohr-suspension verwendet wurde, eine wichtige Rolle (siehe Kapitel 3.8). Diese heterodispers an der CNT-Oberfläche adsorbierten Tensidmoleküle können entsprechend ihrer Konzentration die SWNTs vom Elektrolyten abschirmen. Unter Hinzunahme der Ergebnisse von Hirana *et al.*, die eine direkte Abhängigkeit des ΔE_{RedOx} -Wertes vom Lösungsmittel beobachteten, kann angenommen werden, dass die uneinheitliche Interaktion der SWNTs mit dem Solvens zu einer Variation von ΔE_{RedOx} führt.^[95] Diese Abhängigkeit von ΔE_{RedOx} steht auch im Einklang zu den Ergebnissen von Ando *et al.*, die einen Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur der CNTs und der Permittivität der Umgebung berechnen konnten (siehe Kapitel 2.6). Infolgedessen wird angenommen, dass der frühzeitige Abfall der Emission das Resultat einer unvollständigen Abschirmung der CNTs vom Elektrolyten ist.

Die soeben beschriebene Verteilung von DOC an der Oberfläche der Nanoröhren führt darüber hinaus zu einem ungleichmäßigen Kontakt mit der Arbeitselektrode. So bewirkt ein erhöhter Widerstand, einen zusätzlichen Potenzialabfall, sodass sowohl größere anodische als auch kathodische Potentiale zur Initiierung einer Reaktion angelegt werden müssen. Abschließend muss auch in Betracht gezogen werden, dass SWNTs verschiedener Chiralität ein unterschiedliches Redoxpotenzial aufzeigen.^[22] So könnte argumentiert werden, dass die Abweichung von ΔE_{RedOx} relativ zur Referenz durch Verunreinigung mit anderen Röhren herrührt. Dem entgegen steht aber, dass die in den Messungen verwendeten Proben von Fagan über Dichtegradienten-ultrazentrifugation nach Chiralitäten aufgetrennt wurden und, dass im Experiment durch die genutzte Anregungslichtquelle ($\lambda = 568 \text{ nm}$) und einem Bandpass vor dem Detektor ($980 \pm 25 \text{ nm}$) gewährleistet wurde, dass nur die (6,5)-SWNTs angeregt bzw. detektiert werden (siehe Kapitel 3.1).

4.1.3 Einfluss von CNT-Strukturdefekten auf das anodische bzw. kathodische Potenzial

Neben der zuvor beschriebenen symmetrischen Verbreiterung bzw. -schmälerung des Intensitätsverlaufs bei Spannungsvariation (siehe Kapitel 4.1.2) können auch Positionen in den SWNTs bestimmt werden, bei denen ΔE_{RedOx} konstant bleibt und gleichzeitig eine symmetrische Verschiebung von E_{Red} und E_{Ox} beobachtet wird (siehe Abbildung 37 a)).

Eine mögliche Ursache hierfür ist der im Kapitel 4.1.2 beschriebene Einfluss von Defekten, die eine Änderung des Potenzialabfalls innerhalb der Helmholtz-Schicht induzieren und darüber hinaus, durch die Strukturfehler selbst, eine Verschiebung der Valenz- bzw. Leitungsbandkante um ΔE_{ind} verursachen (siehe Abbildung 37 b)).^{[44][99][100]}

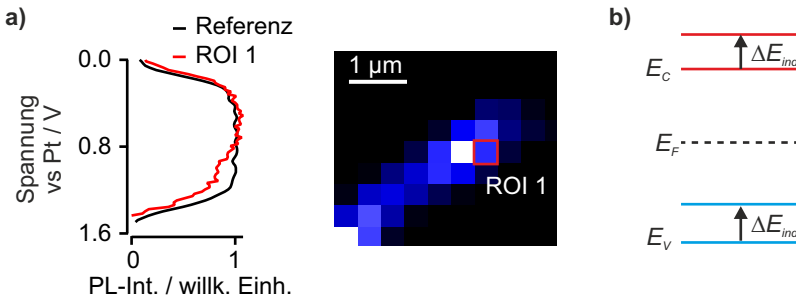


Abbildung 37: Auswirkung der CNT-Strukturdefekte auf die Emission bei Spannungsvariation. a) Frühzeitiger Intensitätsabfall bei anodischer Polarisation in ROI1 im Vergleich zu einer Referenzmessung. Das Falschfarbenbild der PL-Intensität ist bei $E = +0.80$ V aufgenommen worden. b) Schematische Darstellung der Verschiebung der Bandkanten durch Defekte.

Bei dem in Abbildung 37 a) ausgewählten Beispiel liegt neben der Verschiebung der Bandkanten auch eine auf die Referenz bezogene frühzeitige Abnahme der Emission vor ($E \gtrsim +0.80$ V).

Ein mögliche Erklärung hierfür ist, dass die soeben erwähnte Defektstruktur in dem

ausgewählten Bereich durch p-dotierende Moleküle verursacht wird. Abbildung 38 zeigt schematisch - von dieser Annahme ausgehend - die Prozesse, die zu dem beobachteten PL-Intensitätsverlauf führen. So finden bei Spannungen kleiner als $+0.80$ V Elektronenübertragungen von der Arbeitselektrode zur SWNT statt, welche den positiven Ladungsträgerüberschuss durch die neu entstandenen Zustände nahe der Valenzbandkante kompensieren (siehe Abbildung 38a)). Hierdurch wird eine strahlungslose Desaktivierung (SD) aus dem Leitungsband in diese Zustände verhindert, sodass der Emissionsverlauf stabil in diesem Potenzialbereich verbleibt.^[101] Ab $E_F \gtrsim +0.80$ V hingegen ist aufgrund der energetischen Position von E_F der soeben beschriebene Ladungstransfer von der Arbeitselektrode nicht mehr möglich und eine SD wird begünstigt (siehe Abbildung 38b)). Neben diesem nicht-radiativen Zerfall ist außerdem denkbar, dass durch die zusätzlichen Ladungsträger in der Kohlenstoffnanoröhre die Exzitonen entsprechend dem Kontaktlöschungsmodell von Hertel *et al.* gelöscht werden (siehe Kapitel 4.1.6).^[97]

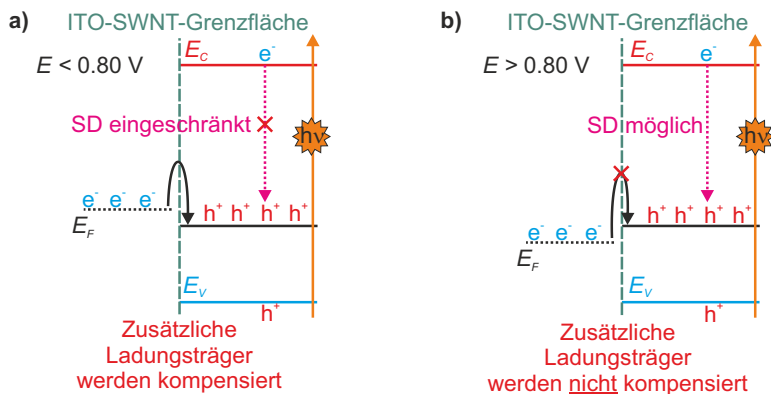


Abbildung 38: Reaktionswege einer p-dotierten SWNT. a) Bei $E \lesssim +0.80$ V findet eine Elektronenübertragungen von der Arbeitselektrode ITO auf die Kohlenstoffnanoröhre statt. b) Eine strahlungslose Rekombination findet von den durch optische Anregung erzeugten Elektronen in die aus der p-Dotierung entstehenden Zustände statt.

4.1.4 Statistische Auswertung des Redoxverhaltens von (6,5)-SWNTs

Nachdem in Kapitel 4.1.2 und 4.1.3 an zwei exemplarisch ausgewählten Beispielen Effekte nachgewiesen wurden, welche eine Auswirkung auf die Positionen von E_{Red} , E_{Ox} und je nach deren Art auch auf ΔE_{RedOx} haben, wird nun die allgemeine Verteilung der Redoxpotenziale durch Analyse von 59 individuellen (6,5)-SWNTs vorgestellt. Aus den erhaltenen Daten wird die Wechselseitigkeit zwischen den Reduktions- und Oxidationspotenzialwerten bestimmt, womit der dominierende Einfluss auf E_{Red} und E_{Ox} ausgemacht werden kann. Auf der Grundlage einer analogen Untersuchung wird auch die Distribution der E_{Red} -, E_{Ox} - und ΔE_{RedOx} -Werte in einer einzelnen (6,5)-SWNT ausgewertet, und schließlich, nach Prüfung auf eine Relation zwischen den Reduktions- und Oxidationspotenzialen, werden die Ergebnisse aus der inter- und intrapartikulären Analyse der Redoxchemie der SWNTs miteinander verglichen.

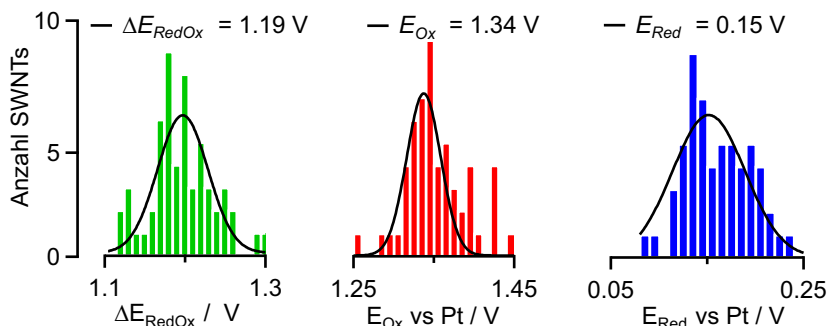


Abbildung 39: Statistische Verteilung der Redoxpotenziale von 59 (6,5)-SWNTs. Die Standardabweichungen der Gauß-Verteilungen von E_{RedOx} , E_{Ox} und E_{Red} liegen bei $\sigma_{RedOx} = 34 \text{ mV}$, $\sigma_{Ox} = 27 \text{ mV}$ und $\sigma_{Red} = 38 \text{ mV}$.

Abbildung 39 zeigt die an eine Gaußsche Ausgleichskurve angepasste statistische Verteilung des Redoxverhaltens in einem Ensemble aus 59 einzelnen SWNTs.

Die jeweiligen Erwartungswerte sind:

$$\begin{aligned} E_{Red} &= +0.152 \pm 0.005 \text{ V} \\ E_{Ox} &= +1.338 \pm 0.003 \text{ V} \\ \Delta E_{RedOx} &= +1.193 \pm 0.004 \text{ V} \end{aligned}$$

Der erhaltene ΔE_{RedOx} -Wert ist hiermit nahezu identisch mit dem in der Literatur angegebenen $\Delta E_{RedOx} = +1.20 \text{ V}$ aus einer Messung an einem SWNT-Film.^[95] Die geringfügige Differenz von ca. 10 mV ist möglicherweise eine Folge der Verwendung eines Filmes, in dem ein zusätzlicher Potenzialabfall höhere Spannungen für die Initiierung des Oxidations- bzw. Reduktionsschrittes erfordert.

In Abbildung 40 b) wird auf eine Abhängigkeit zwischen E_{Red} und E_{Ox} geprüft. Wie in Kapitel 4.1.2 bereits diskutiert, können verschiedene Effekte die absolute Position von E_{Red} , E_{Ox} und ΔE_{RedOx} beeinflussen. Die beiden Grenzfälle werden hier nochmals kurz erwähnt, mit dem Vermerk, dass natürlich stets eine Kombination aller Effekte vorliegen kann:

Der erste Grenzfall ist die gleichmäßige Verschiebung des Reduktions- und Oxidationspotenzials zu höheren bzw. niedrigeren Spannungen. Dies folgt aus Strukturdefekten in der Kohlenstoffnanoröhre, die den Potenzialabfall in der Helmholtz-Schicht modifizieren und damit die elektronische Struktur der CNT in diesem Bereich verändern ("CNT-Strukturdefekte" in 40a)).

Der zweite Grenzfall ist die symmetrische Verbreiterung bzw. Verschmälerung des spannungsgesteuerten Emissionsverlaufs, woraus größere bzw. kleinere ΔE_{RedOx} -Werte hervorgehen. Diese Beobachtung kann zum einen auf eine variierende dielektrische Umgebung durch die ungleichmäßige Verteilung des Dispergiermittels DOC an der CNT-Oberfläche und zum anderen auf die Güte des Kontaktes zwischen Kohlenstoffnanoröhre und Elektrode zurückgeführt werden ("Dispergiermitteleffekte" in Abbildung 40a)).

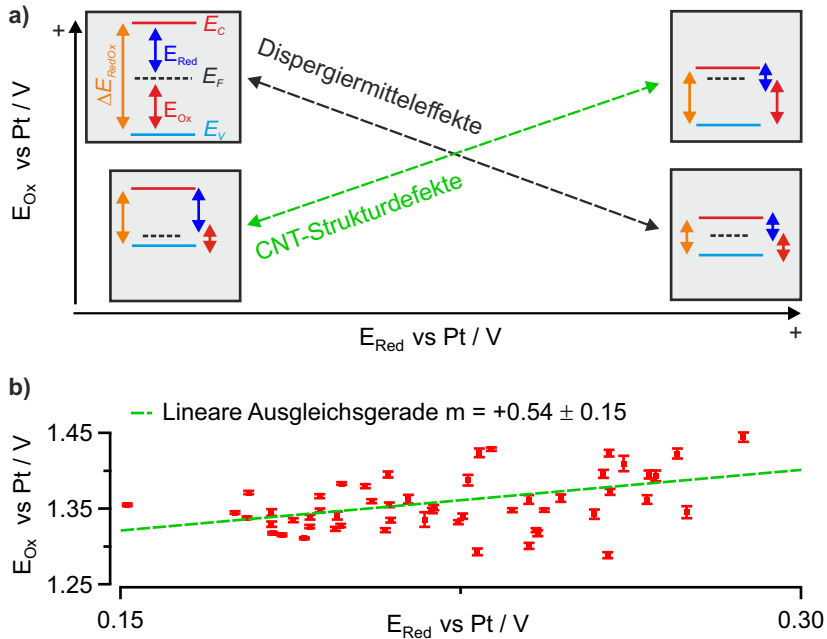


Abbildung 40: Zusammenhang zwischen Reduktions- und Oxidationspotenzial. a) Schematische Erklärung für die jeweilig beobachteten Grenzfälle. Positive Regressionsgeraden werden “Dispergiermitteleffekten” und negative “CNT-Strukturdefekten” zugeordnet. b) Anpassung der Datenpunkte an eine lineare Ausgleichsgerade mit der Steigung $m = +0.54 \pm 0.15$.

Der Graph in Abbildung 40 b) mit der Auftragung von E_{Ox} über E_{Red} ergibt eine lineare Regressionsgerade über die erhaltenen Datenpunkte mit einer Steigung von $m = +0.54 \pm 0.15$ und einem Pearson-Korrelationskoeffizienten $r = 0.44$. Dementsprechend zeigt dieser Zusammenhang, dass defektinduzierte Einflüsse dominierend für das elektrochemische Verhalten der hierin betrachteten (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren ist, weil hauptsächlich eine symmetrische Verschiebung der Bandkanten bei gleichzeitig konstantem ΔE_{RedOx} -Wert vorliegt.

Auf der Grundlage der oben dargestellten Untersuchung an 59 verschiedenen (6,5)-SWNTs erfolgt jetzt eine intrapartikuläre Analyse der Redoxpotenziale, indem das spannungsgesteuerte PL-Verhalten für 40 Bereiche einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre ausgewertet wird. Abbildung 41 a) zeigt das Emissionsbild der verwendeten Kohlenstoffnanoröhre mit einer Gesamtlänge von ca. 6 μm und einem exemplarisch ausgewählten Emissionsverlauf für einen Pixel dieser Röhre. Die Verteilung der 40 ausgewerteten Pixel wird an eine Gauß-Kurve angepasst, woraus die jeweiligen Maxima:

$$\begin{aligned} E_{Red} &= +0.144 \pm 0.005 \text{ V} \\ E_{Ox} &= +1.331 \pm 0.007 \text{ V} \\ \Delta E_{RedOx} &= +1.191 \pm 0.003 \text{ V} \end{aligned}$$

erhalten werden (siehe Abbildung 41 b)).

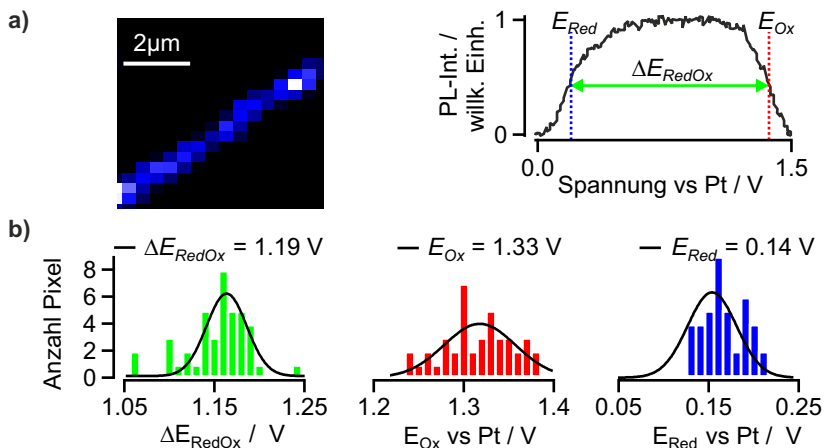


Abbildung 41: a) Falschfarbenbild der Emissionsintensität einer SWNT und exemplarischer Intensitätsverlauf eines Pixels dieser Röhre. b) Die Auswertung von 40 Pixeln ergeben jeweils eine Verteilung für die Reduktions-, Oxidations- und Redoxpotenziale, welche an eine Gaußkurve angepasst werden können.

Analog zur Abbildung 40 kann ferner auf eine Kohärenz zwischen E_{Ox} und E_{Red} geprüft werden (siehe Abbildung 42). Der erhaltene Trend entspricht dabei dem Ergebnis aus dem Ensemble mit einer positiven linearen Abhängigkeit und einem Pearson-Korrelationskoeffizienten von $r = 0.42$ zwischen den Reduktions- und Oxidationspotenzialen.

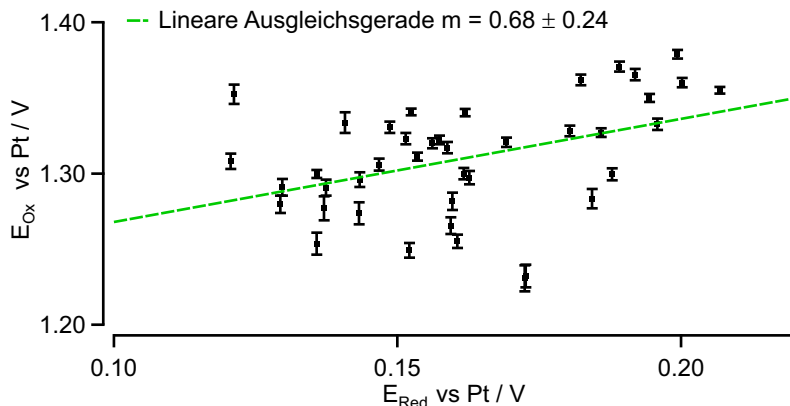


Abbildung 42: Relation zwischen Reduktions- und Oxidationspotenzialen verschiedener Pixel einer Kohlenstoffnanoröhre. Der vorliegende Zusammenhang ist spezifisch für einen Emissionsverlauf, dessen Spannungsabhängigkeit hauptsächlich durch Strukturdefekte in der CNT bestimmt wird.

Wird jedoch das Verhalten von einzelnen zueinander benachbarten Pixeln der SWNT ausgewertet, so lassen sich Bereiche zuordnen (ROI1-ROI4), in denen die Korrelationen zwischen Reduktions- und Oxidationspotenzial an negative Ausgleichsgeraden angepasst werden können (siehe Abbildung 43 ROI1-ROI4). Dies entspricht dem in Abbildung 40 a) schematisch dargestellten “Dispergiermitteleffekt”. Wertepaare außerhalb dieser Gruppierung spiegeln hingegen die Abhängigkeit aus Abbildung 42 wider und sind dabei meist keine angrenzenden Pixel im Emissionsbild.

In Kapitel 4.1.3 wurden drei Gründe für die Änderung der Redoxpotenzialgröße innerhalb einer Messung aufgeführt. Eine mögliche Erklärung ist, dass ein sich un-

terscheidendes Redoxpotenzial der CNTs durch die Detektion anderer Chiralitäten verursacht wird, was angesichts der experimentellen Vorkehrungen hier ausgeschlossen werden kann (siehe Kapitel 4.1.3 für Details). Allgemein kann eine Vergrößerung von ΔE_{RedOx} das Ergebnis eines hochohmigen Kontakts zwischen der Kohlenstoffnanoröhre und der Arbeitselektrode sein. Kleinere ΔE_{RedOx} -Werte hingegen sind das Ergebnis einer differierenden örtlichen Wechselwirkung mit dem Lösemittel durch die ungleichmäßige Verteilung des Dispergierungsmittels DOC auf der Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhre.

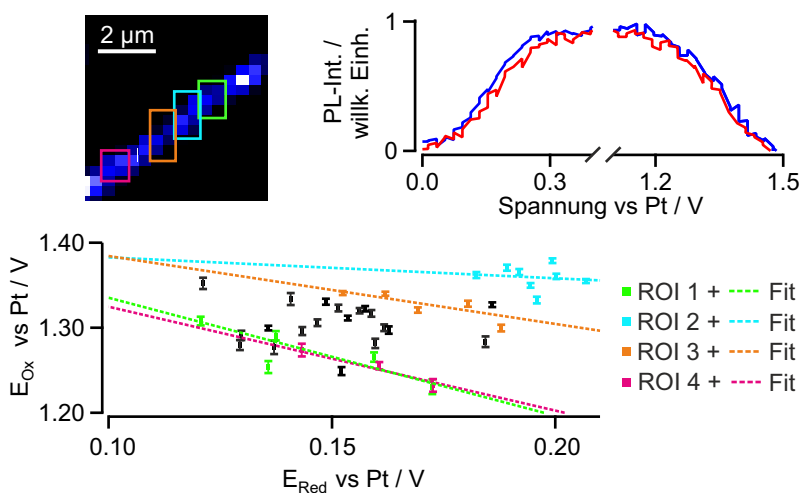


Abbildung 43: Analyse der Reduktions- und Oxidationspotenziale benachbarter Pixel einer Röhre. Im Falschfarbenbild liegen einzelne Bereiche (ROI 1-ROI 4) vor, deren E_{Ox} zu E_{Red} Proportionalität einer Abhängigkeit nach "Dispergiermitteleffekte" zugeordnet werden kann. Die zwei abgebildeten Emissionsverläufe zeigen exemplarisch die zueinander verbreiterten bzw. verschmälerten Intensitätsabhängigkeiten vom Potenzial, wie sie aus der Auswertung zweier benachbarter Pixel erhalten werden.

Dass dieser Einfluss dabei über mehrere angrenzende Pixel beobachtbar ist, steht zudem im Einklang mit der Hypothese, dass die Verbreiterung bzw. Verschmälerung

des Intensitätsverlaufs vom Dispergiermittel verursacht wird. Grund hierfür ist die Annahme, dass die DOC-Moleküle auf der CNT-Oberfläche sich präferentiell nahe zueinander anordnen, statt sich gleichmäßig über die Kohlenstoffnanoröhre zu verteilen. Eine solche Vermutung wird über die Berechnungen von Lin *et al.* unterstützt, die eine Verteilung der Natriumcholat-Moleküle auf einer SWNT in Form von Akkumulations- bzw. Verarmungszonen errechnet haben.^[102] Dagegen ist anzunehmen, dass intrinsische Effekte - wie es Strukturdefekte der CNTs sind - nur im Diffusionslängenbereich der Exzitonen (10 nm – 100 nm) auftreten und somit bei der vorhandenen Auflösung von $400 \frac{\text{nm}}{\text{Pixel}}$ auch keine Korrelation benachbarter Pixel zu erwarten ist.^{[103][104]}

4.1.5 Breite der Flanken der Intensitätsabnahme

Zusätzlich zu der Analyse der Größe des Redoxpotenzials wird nun auf die Ausdehnung der PL-Löschung durch die Oxidation bzw. Reduktion eingegangen. Hiermit kann die Anzahl der übertragenen Ladungen während der Redoxreaktion abgeschätzt werden.

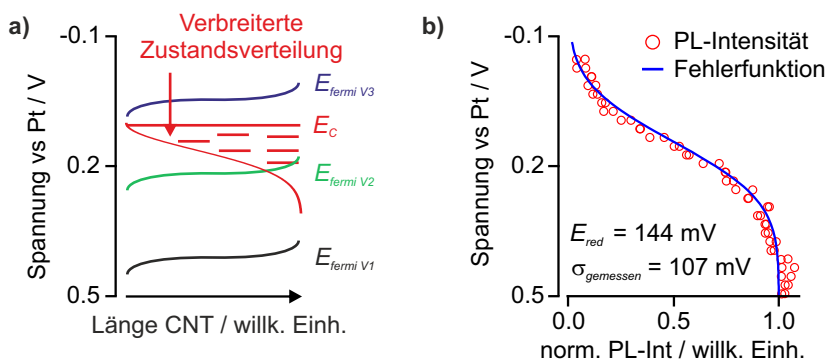


Abbildung 44: Analyse der Breite des PL-Intensitätsabfall. a) Die schematisch angedeuteten Verteilungen von Fermipotenzial und der Zustandsdichte tragen zu einer Verbreiterung der Intensitätsabnahme durch die Reduktions- bzw. Oxidationsreaktion bei. b) Die Bestimmung dieser Breite über die Standardabweichung einer Gaußschen Fehlerfunktion ergibt $\sigma_{gemessen} = 107 \text{ mV}$.

Die Breite der spannungsgesteuerten Emissionsabnahme durch die Bildung von SWNT^{n+} bzw. SWNT^{n-} wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Diese sind:

1. die energetische Verteilung der Bandkantenzustände infolge der MoleküladSORption an der CNT-Oberfläche und aufgrund von Defekten in der Röhrenstruktur (siehe Abbildung 44 a) "Verbreiterte Zustandsverteilung").
2. Schwankungen des Referenzpotenzials durch externe Störungsquellen.
3. die thermische Verteilung des Fermipotenzials E_F (siehe Abbildung 44 a))

und die Effizienz des Lösprozesses der Exzitonen durch die induzierten Ladungsträger.

Die Kombination dieser Effekte führt zu dem beobachteten PL-Verlauf bei hohen Spannungswerten, dessen absolute Flankenbreite exemplarisch anhand der in Abbildung 41 dargestellten (6,5)-SWNT berechnet wird. Hierfür wird die Emission für die anodische Polarisation an eine Gaußsche Fehlerfunktion angepasst:

$$F(E) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{E - E_{Red}}{\sigma_{gemessen} \sqrt{2}} \right) \right) \quad (55)$$

mit einer Gesamtstandardabweichung von $\sigma_{gemessen} = 107$ mV bezogen auf das Reduktionspotenzial $E_{Red} = 144$ mV (siehe Abbildung 44 b)). Zudem, aber ausschließlich unter der Bedingung, dass nur bzw. maßgeblich die drei aufgeführten Effekte zu dem beobachteten Kurvenverlauf führen, gilt für die Gesamtstandardabweichung auch:

$$\sigma_{gemessen} = \sqrt{(\sigma_{Red})^2 + (\sigma_{Elektrode})^2 + (\sigma_{Intr})^2} \quad (56)$$

mit σ_{Red} als Standardabweichung der Leitungsbandkante, $\sigma_{Elektrode}$ als Standardabweichung der Elektrode und σ_{Intr} als Standardabweichung der Lösprozesseffizienz und der Fermi-Verteilung.

Die Quantifizierung der einzelnen Einflüsse ergibt sich wie folgt:

1. aus der statistischen Verteilung von E_{Red} bzw. E_{Ox} für die ausgewählte SWNT (Kapitel 4.1.4) wird die energetische Streuung der Bandkantenposition – ausgelöst durch intrinsische Defekte und/oder Wechselwirkung mit adsorbierten Molekülen – bestimmt (siehe Abbildung 45). Die hieraus ermittelte Standardabweichung aus einer Gauß-Anpassung von E_{Red} bzw. E_{Ox} ist:

$$\sigma_{Red} = \pm 27 \text{ mV}$$

$$\sigma_{Ox} = \pm 43 \text{ mV}$$

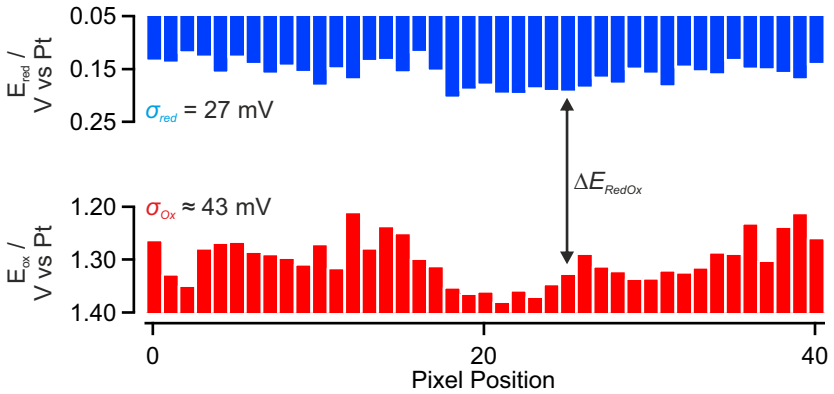


Abbildung 45: Zustandsdichtenverteilung einer (6,5)-SWNT. Die aus der Auswertung einzelner Pixel erhaltenen Reduktions- und Oxidationspotenziale stehen exemplarisch für die Potenziallandschaft der CNT. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei einer maximalen Auflösung von 400 nm über mehrere Effekte innerhalb eines Pixels gemittelt wird.

- aus der Bestimmung der Elektrodenpotenzialschwankung durch äußere Störfelder gelingt mittels einer Rauschmessung an einem Oszilloskop eine Bestimmung des Spitze-Spitze-Werts $U_{SSW} = 40 \text{ mV}$. Über folgenden Zusammenhang kann anschließend die Standardabweichung errechnet werden: ^{[105] [106]}

$$\sigma_{\text{Elektrode}} = 0.167 \cdot U_{SSW} = \pm 6.68 \text{ mV} \quad (57)$$

- aus der Effektivität des Lösungsprozesses der PL relativ zur Anzahl an induzierten Ladungsträgern n . Diese lassen sich für das Leitungsband aus dem Produkt der Fermiverteilung $f(E)$ und der Zustandsdichte-Funktion $D(E)$ in dem ausgewählten Energiebereich entsprechend Gleichung (1) bestimmen. Alternativ kann angenommen werden, dass die hieraus resultierende Funktion auch an eine Gaußsche Ausgleichskurve angepasst und dementsprechend eine

Standardabweichung σ_{Intr} hierfür bestimmt werden kann. Nach Umstellen von Gleichung 56 gilt daher:

$$\sigma_{Intr} = \sqrt{(\sigma_{gemessen})^2 - (\sigma_{Elektrode})^2 - (\sigma_{Red})^2} = 103 \text{ mV} \quad (58)$$

Aufgrund der Dimension von σ_{Intr} ist ersichtlich, dass die Verbreiterung des Intensitätsverlaufs im Wesentlichen von der Löschungseffizienz der zugefügten Ladungsträger auf die PL verursacht wird. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die E_{Red} -Verteilung bei einer Auflösung von 400 nm bestimmt wurde und bei einer typischerweise vorliegenden Diffusionslänge der Exzitonen (10 nm bis 100 nm) eine Auswertung eines einzelnen Pixels einer Mittelwertbildung entspricht.^{[103][104]} Die Standardabweichung σ_{intr} muss daher als eine obere Grenze angesehen werden.

Aus dem erhaltenen σ_{Intr} -Wert lässt sich außerdem die induzierte Elektronenmenge in das Leitungsband berechnen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die gesamte Breite der Gauß-Verteilung ungefähr $6\sigma_{intr} = 618 \text{ mV}$ beträgt. Über den von Dai *et al.* bestimmten Quantenkapazitätswert (siehe Kapitel 2.4) für eine (16,8)-SWNT $C_q = 82 \frac{\text{aF}}{\mu\text{m}}$ und $3\sigma_{Intr} = E_{Intr}$ kann über die Relation:^[53]

$$Q = C_q \cdot E_{Intr} \quad (59)$$

die Anzahl an Elektronen Q in einem Nanometer bei einer Spannung von $E = -0.05 \text{ V}$ entspricht damit:

$$Q = 0.32 \frac{e^-}{\text{nm}}$$

Dies bedeutet, dass ungefähr alle 3 nm ein Löschzentrum vorliegt, wenn die (6,5)-SWNT keine PL mehr zeigt.

4.1.6 Quantenausbeute und Lösungsmodell

Im Kapitel 4.1.1 wurde die Abnahme der Intensität aufgrund eines Bleichens des exzitonen Übergangs, sowie einer Löschung der Exzitonen durch Kollision mit den zugefügten Ladungsträgern beschrieben. Dieser Vorgang der Stoßdesaktivierung basiert auf einem von Hertel *et al.* postulierten Modell, welches eine invers-quadratische Proportionalität zwischen der relativen Quantenausbeute Φ_{CNT} und den vorhandenen Löschzentren Q annimmt.¹⁰ Ein Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 46 schematisch dargestellt.

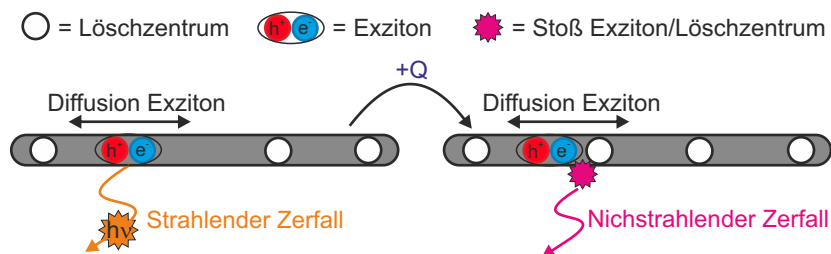


Abbildung 46: Stoßinduzierter Lösungsmechanismus von Exzitonen. Die Wechselwirkung eines Exzitons mit einem induzierten Löschzentrum führt zu einem nicht-radiativen Zerfall des gebundenen Elektron-Loch-Paares.

Im Folgenden wird nun überprüft, ob das von Hertel *et al.* postulierte Modell auch für die Abnahme der Emission durch die Bildung von $SWNT^{n-}$ bzw. $SWNT^{n+}$ gilt. Zu diesem Zweck muss zuerst die potenzialabhängige relative Quantenausbeute Φ_{CNT} und die Anzahl der zugefügten Ladungsträger während der Reduktion bzw. Oxidation der Kohlenstoffnanoröhre bestimmt werden. Für die Ermittlung von Φ_{CNT} wird in einem ersten Schritt nach optischer Anregung ($\lambda = 568.58 \text{ nm}$) in den zweiten exzitonen Übergang der (6,5)-SWNTs die Stokes-Raman-Streuung sowie deren Änderung bei Spannungsvariation betrachtet. Ein so ermitteltes Spektrum zeigt Abbil-

¹⁰ Ladungen agieren in diesem Zusammenhang als Löschzentren und können für diesen Sachverhalt synonym verwendet werden.

dung 47 a), wobei die Signale bei 1683 cm^{-1} (I_{Ra}) bzw. 2700 cm^{-1} der sogenannten G- bzw. G'-Mode zugeordnet werden können, deren Intensitäten eine Abhängigkeit für hohe kathodische bzw. anodische Potenziale aufweisen.^{[107][108][79]} Analog zu den bisherigen Ergebnissen liegt der typische Verlauf vor, mit einem Plateau im Bereich der Bandlücke und den jeweiligen oxidations- bzw. reduktionsinduzierten Flanken. Dies ist insofern ungewöhnlich, weil die angelegten Potenziale nicht ausreichen, um das zweite Subband zu besetzen bzw. zu entleeren. Jedoch lässt sich diese Beobachtung erklären unter Berücksichtigung, dass die Anregung in einen exzitonischen Zustand mündet, und durch den Ladungstransfer die elektronische Struktur der CNT sich insofern verändert, dass auch die Oszillatorstärke dieses Übergangs abnimmt.^[87] Der Vergleich mit der PL-Abnahme zeigt außerdem, dass für eine Intensitätsverringereung auf 50 % des Ausgangswertes weitaus größere Spannungen nötig sind (siehe Abbildung 47 b)).

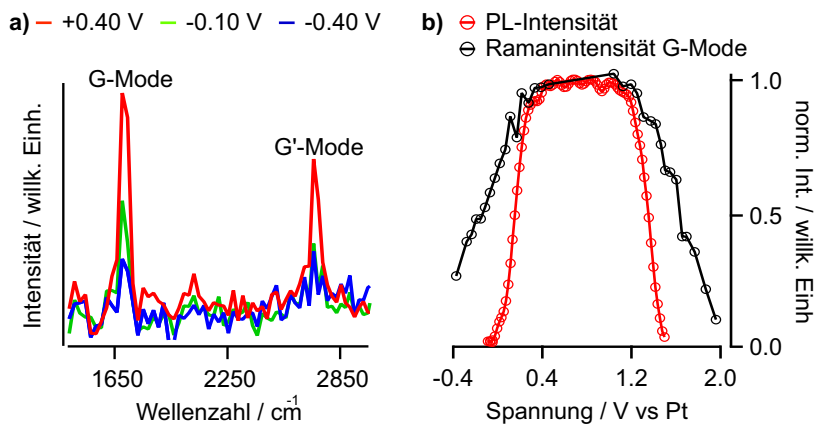


Abbildung 47: Abhängigkeit des Ramansignals von der angelegten Spannung. a) Die beiden typischen Ramanmoden, wie sie nach einer resonanten Anregung in das zweite Subband einer (6,5)-SWNT erhalten werden, nehmen bei hohen Potenzialen an Intensität ab. b) Im Vergleich zu den PL-Intensitätsdaten ist der Einfluss der Ladungsträger geringer, sodass die gleiche Intensitätsabnahme um ca. 100 mV verschoben wird.

In einem zweiten Schritt kann über eine Kombination der spannungsgesteuerten Emission I_{PL} aus den Messungen in Kapitel 4.1.1 und dem potenzialabhängigen G-Moden-Signal I_{Ra} die relative Quantenausbeute Φ_{CNT} bestimmt werden:

$$\Phi_{CNT} = \frac{I_{PL}}{I_{Ra}} \quad (60)$$

unter der Annahme das I_{Ra} proportional zur Photoabsorptionsquerschnitt ist. Aufgetragen über die angelegte Spannung ergibt sich der Kurvenverlauf, wie er in Abbildung 48 a) zu sehen ist, mit den beiden typischen Löschflanken aus der Oxidation bzw. der Reduktion der SWNTs.

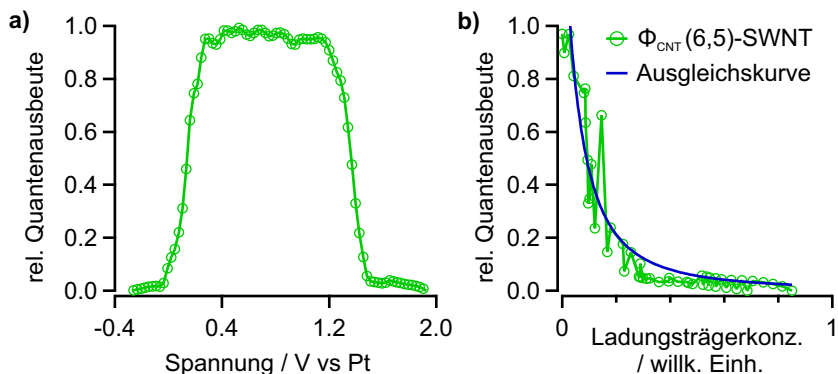


Abbildung 48: Bestimmung der relativen Quantenausbeute einer 6,5-SWNT und die Anpassung an ein diffusionslimitiertes Lösungsmodell. a) Die relative Quantenausbeute Φ_{CNT} der (6,5)-SWNT zeigt die gleichen typischen Charakteristika bei Potenzialänderung wie I_{PL} bzw. I_{Ra} . b) Die Relation zwischen Φ und den induzierten Ladungsträgern lässt sich an einen Kurvenverlauf aus dem Kontaktlöschungsmodell von Hertel *et al.* anpassen.

Für die Bestimmung der Ladungsmenge Q wird entsprechend den Berechnungen von Spataru und Léonard angenommen, dass ΔI_{Ra} direkt proportional zur Anzahl der induzierten Ladungsträger ist.^[87] Unter dieser Annahme wird die Relation nach Gleichung (54) aus dem diffusionslimitierten Kontaktlöschungsmodell an den Kur-

verlauf von Φ_{CNT} über I_{Ra} bzw. Q angepasst (siehe Abbildung 48 b)). Die gute Übereinstimmung erlaubt damit den Schluss, dass sich für:

$$\Phi_{CNT} \propto I_{PL} \quad (61)$$

die Emission der (6,5)-SWNTs invers-quadratisch zur Anzahl an Ladungsträgern verhält:

$$I_{PL} \propto \frac{1}{[Q]^2} \quad (62)$$

Aus diesem Zusammenhang folgt, dass die Emissionsintensität der Kohlenstoffnanoröhren maßgeblich über den Stosszerfall der mobilen Exzitonen mit den induzierten Ladungsträgern beeinflusst wird. Die Abnahme des Raman- bzw. Absorptionssignals ist hingegen bei einer Redoxreaktion eine Konsequenz aus der Verringerung der Oszillatorstärke und verhält sich linear proportional zu Q .^{[80] [109] [87]} Dementsprechend ist festzuhalten, dass unterschiedliche Reaktionen bezüglich der Anzahl der übertragenen Ladungsträger in den verschiedenen spektroskopischen Methoden beobachtet werden.

4.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Mithilfe des hochsensitiven Fluoreszenzmikroskopaufbaus wurde das Photolumineszenzverhalten einzelner (6,5)-SWNTs in Abhängigkeit von einer angelegten Spannung untersucht. Hierbei konnte über den Intensitätsrückgang bei hohen anodischen bzw. kathodischen Spannungen – ausgelöst durch die Oxidation bzw. Reduktion der Kohlenstoffnanoröhren – $E_{Red} = +0.152 \pm 0.005$ V, $E_{Ox} = +1.338 \pm 0.003$ V und $\Delta E_{RedOx} = +1.193 \pm 0.004$ V gemessen werden.

Über die aus Ramanexperimente ermittelte potenzialabhängige Quantenausbeute von (6,5)-SWNTs konnte außerdem die Diskrepanz der unterschiedlichen Redoxpotenzialwerte aus Photolumineszenz- bzw. Raman-/Absorbtionsmessungen erklärt werden. So zeigt es sich, dass hierfür die Detektion verschiedener Lösungsmechanismen ausschlaggebend ist. Diesem Ergebnis liegt zugrunde, dass die spannungsgesteuerte Emissionsabnahme über eine Stoßdesaktivierung der Exzitonen an induzierte Ladungen nach einem Modell von Hertel *et al.*, mit folgender Proportionalität: $I_{PL} \propto \frac{1}{|Q|^2}$, beschrieben werden kann. Weil das Raman-/Absorptionssignal hingegen linear proportional zu Q ist und dementsprechend unempfindlicher auf Änderungen des Ladungszustandes der Kohlenstoffnanoröhre reagiert, ergeben sich die Abweichungen in Abhängigkeit der spektroskopischen Methode.

Darüber hinaus konnte über eine statistische Analyse der Redoxpotenziale von 59 (6,5)-SWNTs ein linearer Zusammenhang zwischen den E_{Ox} - und E_{Red} -Potenzialen ermittelt werden, was den Schluss zuließ, dass die Position des Reduktions- bzw. Oxidationspotenzials maßgeblich durch Strukturdefekte beeinflusst wird. Als Ursache hierfür wurde eine Änderung der Helmholtz-Schicht und des darin abfallenden Potenzials angenommen, wodurch eine Verschiebung der Bandkantenposition der Kohlenstoffnanoröhren resultiert. Über eine Auswertung einzelner lokaler Bereiche stellte sich zusätzlich heraus, dass die ungleichmäßige Adsorption von DOC-Molekülen auf der SWNT-Oberfläche sich auf die absolute Größe des Redoxpotenzials ΔE_{RedOx} auswirkt, indem zum einen der Kontakt Elektrode-SWNT modifiziert und zum anderen die dielektrischen Umgebung verändert wird.

Ferner konnte aus der Untersuchung der Breite der Intensitätsabnahme geschlossen werden, dass diese Ausdehnung $\sigma_{gemessen} = 107$ mV (anodischer Potenzialbereich) sich wie folgt zusammensetzt: aus einer Zustandsverteilung nahe der Leitungsbandkante von $\sigma_{Red} = 27$ mV, einer Schwankung der Referenzelektrode um $\sigma_{Elektrode} = 7$ mV und aus der Effizienz der Ladungsträgerlöschung $\sigma_{Intr} = 103$ mV. Aus σ_{Intr} konnte zudem die gesamtinduzierte Ladungsmenge mit Hilfe der aus Literaturdaten entnommenen Quantenkapazität abgeschätzt werden, sodass zur vollständigen Löschung der PL ca. ein Ladungsträger alle drei Nanometer vorliegen muss.

Die erhaltenen Ergebnisse weisen insbesondere darauf hin, dass die elektronische Struktur von SWNTs stark von Umgebungseinflüssen und Defekten beeinflusst wird, sodass in weiterführenden Experimenten die Versuche mit direkt auf einem Substrat gewachsenen Röhren durchgeführt werden sollten. Hierdurch wäre es möglich, einen einheitlichen niederohmigen SWNT-Elektoden-Kontakt zu erzielen und eine generelle Auswirkung des Dispergiermittels auf die elektronische Struktur auszuschließen. Darüber hinaus wären auch Experimente an freihängenden Röhren denkbar, die gezielt über das CVD-Verfahren synthetisiert werden können. Hierdurch würde eine weitere Minimierung des Substrateinflusses erzielt werden. Neben der Raman-Intensität des S2-Übergangs ist anzunehmen, dass auch die Absorption bzw. die Ramanintensität des S1-Übergangs eine direkte Verbindung zur induzierten Ladungsmenge aufweist. Dementsprechend sollte in weiteren Experimenten ein solcher Zusammenhang untersucht und diese Ergebnisse ebenfalls in Relation zum diffusionslimitierten Lösungsmodell gebracht werden.

4.2 Spektroelektrochemie an SWNT-Ferrocen-Komplexen

Stand der Forschung von Fc und SWNT-Fc-Komplexen

Ferrocen und seine Derivate werden typischerweise in cyclovoltammetrischen Experimenten zur Charakterisierung elektrochemischer Zellen und zur Bestimmung von Referenzpotenzialen verwendet (siehe Kapitel 3.6). Diese Verbindungen zeichnen sich insbesondere durch ihre hohen Lösemittel- und Temperaturbeständigkeiten sowie durch zwei stabile Redoxpotenziale, welche jeweils reversiblen Einelektronenübertragungen des Eisen-Atoms entsprechen, aus.^{[110][111][112]} Damit eröffnen sich unter anderem Anwendungsmöglichkeiten in sensorischen Modulen, die über eine Änderung des cyclovoltammetrischen Signals von Fc eine Anwesenheit von Gastmolekülen detektieren.^[113] In diesem Zusammenhang ist es gelungen, mit Hilfe von Ferrocen-CNT-Verbindungen elektrochemisch die Enzym-Aktivierung bzw. Hemmung einer T4 Polynukleotidkinase zu beobachten.^[114] Zur Aufklärung der Wechselwirkung innerhalb solcher Kohlenstoffnanorohr-Komplexe sind Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie durchgeführt worden, die auf einen Elektronentransfer (ET) vom Fc in das Valenzband der CNTs hindeuten.^{[115][116]} Zudem konnte in einer aktuellen Publikation von Sauer *et al.* an einer nach metallisch und halbleitend sortierten Probe gezeigt werden, dass die ET-Effizienz von der elektronischen Struktur der CNTs abhängig ist.^[117] Im Allgemeinen sind jedoch noch keine Experimente an einzelnen bzw. nach Chiralitäten aufgetrennten Proben durchgeführt worden. Darüber hinaus ist keine Literatur zum Einfluss der Ferrocenadsorption auf die optoelektronischen Eigenschaften von SWNTs bekannt.

Daher war es das Ziel der in dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimente, die Auswirkung der Redoxreaktion von Ferrocen auf eine einzelne (6,5)-Kohlenstoffnanoröhre über die Detektion ihrer Emissionsänderung zu untersuchen. Durch den experimentellen Aufbau konnte ein direkter Vergleich zwischen einer SWNT und dieser im SWNT-Fc-Komplex erfolgen. Weiterhin konnte über die spektroelektrochemische

Vorgehensweise die Wechselwirkung zwischen Ferrocen und den SWNTs aufgeklärt werden.

4.2.1 Redoxverhalten des SWNT-Fc-Komplexes

In dem vorliegenden Kapitel wird der Einfluss einer $1.0 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Ferrocen-Dimethylformamid-Lösung auf die SWNT-Emission erörtert und mit dem Verhalten in reinem DMF verglichen. Aufgrund der flexiblen Molekülzufuhr durch die Einbettung der elektrochemischen Zelle in einen mikrofluidischen Aufbau können alle Untersuchungen an der gleichen Kohlenstoffnanoröhre durchgeführt werden. Zu Beginn wird auf qualitative Unterschiede im Stromfluss und der PL-Intensität bei Spannungsvariation eingegangen. Im Anschluss wird aus einem Cyclovoltammogramm (CV) des ferrocenhaltigen Elektrolyten dessen Redoxpotenzial in DMF gegenüber Platin bestimmt und mit dem SWNT-Fc-Photolumineszenzverlauf korreliert. Schließlich wird ein möglicher Reaktionsmechanismus für die gemachten Beobachtungen postuliert.

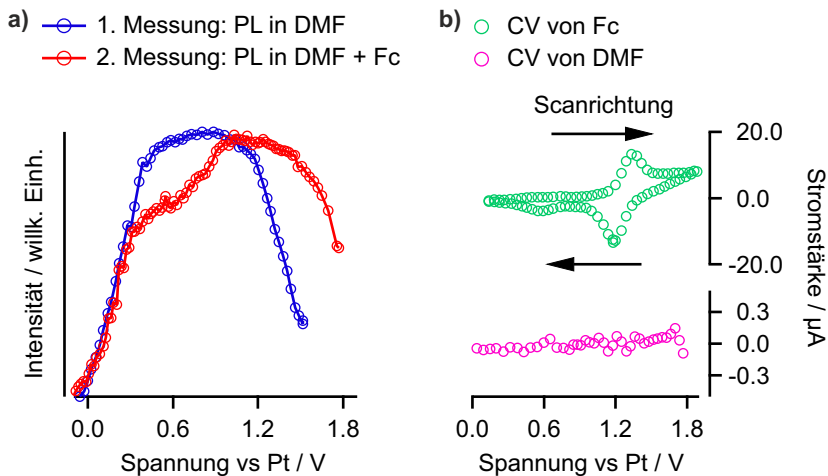
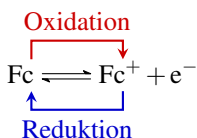


Abbildung 49: Änderung des Emissions- und Stromverlaufs durch Zugabe von Ferrocen. a) In einer ersten Messung wird als Referenz im reinen Lösungsmittel DMF gemessen, um dann nach Zugabe von Ferrocen die Änderung des Emissionsverlaufs zu bestimmen. b) Das Cyclovoltammogramm zeigt ein typisches Verhalten bei Anwesenheit der Einelektronen-Komponente.

Abbildung 49 stellt die unterschiedlichen Emissions- und Stromverläufe einer Lösung ohne und mit Ferrocen dar. In erster Linie ist festzustellen, dass durch die Zugabe von Fc die PL-Intensität im Spannungsbereich zwischen ca. +0.40 V bis +1.00 V vermindert wird. Ferner ist zu erkennen, dass bei einem Potenzial von $E \approx +1.00$ V beide SWNT-PL-Maxima identisch sind. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass ein Löschvorgang der Nanorohremission durch eine SWNT-Fc-Wechselwirkung bis $E \approx +1.00$ V vorliegt. Zudem lässt sich daraus ableiten, dass diese Interaktion nicht-kovalenter Natur ist, da eine solche zum einen durch die Zerstörung der CNT-Gitterstruktur eine irreversible Intensitätsreduzierung verursacht und zum anderen die ferroceninduzierten Effekte durch ein erneutes Durchspülen der elektrochemischen Zelle mit einer reinen DMF-Lösung entfernt werden.^{[91][92]}

Für die Beschreibung des SWNT-Fc-Photolumineszenzverlaufes bietet es sich an, in einem ersten Schritt die Redoxchemie der Ferrocenmoleküle zu betrachten. Hierfür wird aus den zwei Extrema des Cyclovoltammogramms (siehe Abbildung 49 b) bzw. 50) und der Gleichung (51) das Redoxpotenzial $E_{F,RedOx}$ für folgende Reaktion bestimmt:



$$E_{F,RedOx}(\text{Fc} / \text{Fc}^+) = E_{1/2}(\text{Fc} / \text{Fc}^+) = \frac{1}{2}(E_{Red} + E_{Ox}) = +0.97 \text{ V} \quad (63)$$

mit dem graphisch ermittelten Minimum $E_{Red} = 0.90$ V bzw. Maximum $E_{Ox} = 1.03$ V aus der Einelektronenübertragung des Ferrocens für den Hin- und Rückscan. Aus dem Redoxpotenzialwert folgt, dass bei Spannungen von $E < +0.97$ V die neutrale Form Fc und bei $E > +0.97$ V die oxidierte Form Fc^+ als Hauptspezies vorliegt. Darüber hinaus dient das CV in reinem DMF (siehe Abbildung 49 b) mit keinem signifikanten Stromfluss als Referenz und weist darauf hin, dass die angelegten Spannungen innerhalb des Potenzialfensters vom Lösungsmittel liegen. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass bei den Messungen keine Redoxreaktionen zwischen der Elektrolytlösung und den Kohlenstoffnanoröhren stattfinden. Im Gegensatz dazu bestätigt sich

durch die Auftragung in Abbildung 50 die eingangs gemachte Vermutung einer Korrelation zwischen der (6,5)-SWNT-Emission und dem Ladungszustand der Ferrocenmoleküle. Diese Darstellung hebt hervor, wie mit abnehmender Fc-Konzentration die Photolumineszenz-Intensität sukzessive zunimmt und bei $E \approx +1.00$ V ihr Maximum erreicht. Ein solches Verhalten kann einer Elektronentransferreaktion zwischen Ferrocen und der (6,5)-SWNT zugeordnet werden.

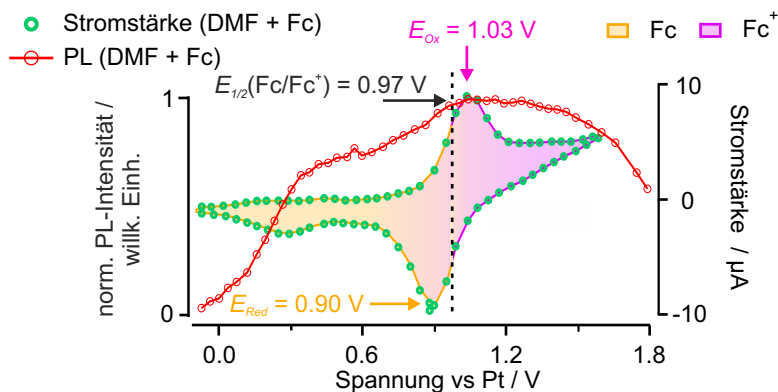


Abbildung 50: Ferrocen-Cyclovoltammogramm und PL-Intensitätsverlauf des SWNT-Fc-Komplexes. Das Redoxpotenzial kann graphisch über die Extremstellen der Stromstärke und Gleichung (51) erhalten werden.

Nach Auswertung der Redoxchemie von Ferrocen in der verwendeten mikrofluidisch-elektrochemischen Zelle werden in einem zweiten Schritt – mit dem Ziel den Emissionsverlauf eines SWNT-Fc-Komplexes zu erläutern – die wichtigsten Überlegungen aus Kapitel 4.1 zur Redoxchemie von (6,5)-SWNTs in reinem DMF zusammengefasst. Durch das Anlegen einer externen Spannung an der Arbeitselektrode kann das Fermi-niveau der Kohlenstoffnanoröhre in Abhängigkeit von der jeweiligen Polung in Richtung des Valenz- bzw. Leitungsbandes verschoben werden. Erreicht E_F die jeweilige Bandkante, kommt es zu einer Oxidation bzw. Reduktion entsprechend dem in Kapitel 4.1.4 vorgestellten Reaktionsschema II. Dieser Vorgang spiegelt sich in

einer PL-Intensitätsabnahme, verursacht durch die Löschung der Exzitonen und die Verminderung der Oszillatorstärke des Übergangs, wider.

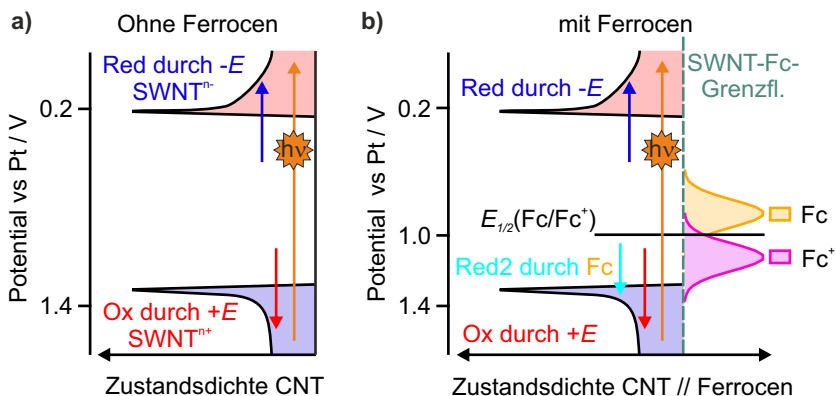


Abbildung 51: Schematische Darstellung der Redoxchemie von SWNTs bei Lichtanregung ($\lambda = 568 \text{ nm}$) in einer Lösung ohne und mit Ferrocen. a) Die lichtinduzierte Anregung der SWNT hat bei Abwesenheit von redoxaktiven Molekülen keinen weiteren Einfluss. b) Ferrocen agiert gegenüber der photostimulierten CNT als Elektronendonator, wodurch sich ein neuer Reduktionsweg (Red durch Fc) ergibt.

Neben der Redoxchemie von Ferrocen und der der SWNTs muss außerdem die optische Anregung ($\lambda = 568 \text{ nm}$) der Kohlenstoffnanoröhren mit in die Überlegung einbezogen werden, da durch die damit einhergehende Bildung von Exzitonen zusätzliche Reaktionswege ermöglicht werden (siehe Kapitel 2.5). Zusammenfassend müssen demnach drei Aspekte für die Erklärung der Form des Emissionsverlaufs eines SWNT-Fc-Komplexes bei Spannungsvariation beachtet werden:

1. das aus den cyclovoltammetrischen Untersuchungen bekannte Redoxpotenzial von $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.97 \text{ V}$ gegenüber Platin in der verwendeten elektrochemischen Zelle (siehe Abbildung 50).
2. die spektroelektrochemisch bestimmten Oxidations- bzw. Reduktionspotenziale

einer (6,5)-Kohlenstoffnanoröhre $E_{Red} = +0.15$ V bzw. $E_{Ox} = +1.34$ V gegenüber Platin (“Red durch $-E$ ” bzw. “Ox durch $+E$ ” in Abbildung 51 a)); und

- die optische Anregung, welche zur Bildung von Elektronen-Loch-Paaren führt, wodurch ein zusätzlicher Reduktionsweg durch die Elektronenübertragung von Ferrocen in das Valenzband der SWNT entsteht (“Red2 durch Fc” in Abbildung 51 b)).

In Abbildung 52 ist eine Übersicht der einzelnen Prozesse und der Zusammenhang zur Emission des CNT-Fc-Komplexes bei Spannungsvariation dargestellt.

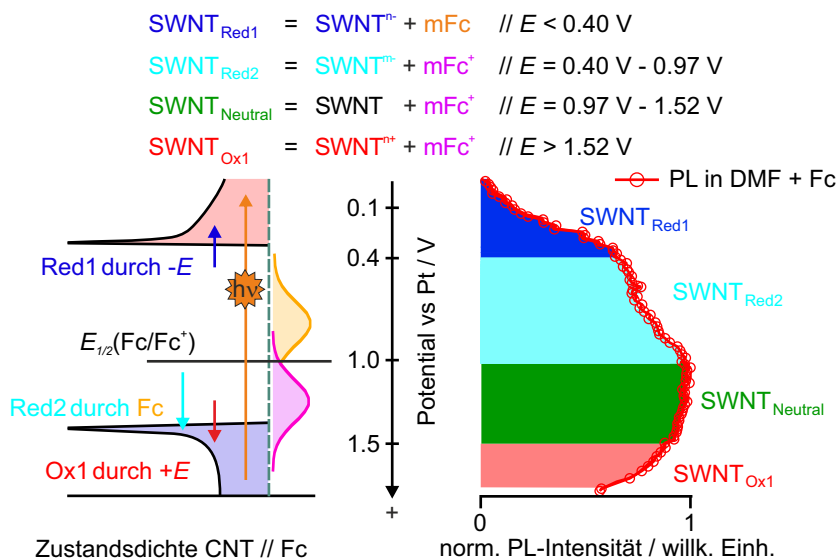
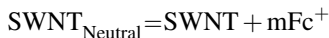


Abbildung 52: Relation zwischen den Redoxreaktionen im SWNT-Fc-Komplex und dem Intensitätsverlauf bei Spannungsvariation. Die einzelnen Potenzialbereiche lassen sich unterschiedlich geladenen SWNT-Fc-Spezies zuordnen.

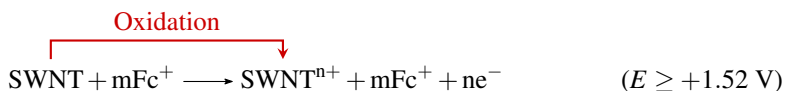
Die Photolumineszenz im Potenzialbereich zwischen $+0.97$ V bis $+1.52$ V ist das Ergebnis von zwei Begebenheiten. Zum einen liegt Ferrocen in oxidierter Form vor (Fc^+), sodass kein löschender Elektronentransfer hiervon zur SWNT stattfinden kann

und zum anderen wird die sonst ab einem Potenzial von +1.34 V stattfindende Oxidation durch eine geringfügige Restkonzentration an Fc kompensiert. Die vorliegende Spezies $\text{SWNT}_{\text{Neutral}}$ setzt sich dementsprechend zusammen aus:

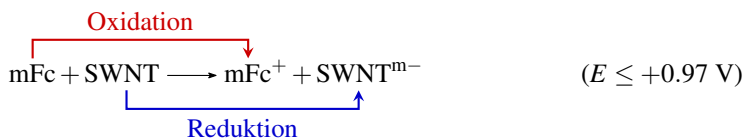


mit m als adsorbierte Anzahl an Ferrocenmolekülen auf der SWNT-Oberfläche. Da die Kohlenstoffnanoröhren hierbei in neutraler Form vorliegen, ist ihre PL-Intensität maximal (grüner Bereich in Abbildung 52). Dieser Potenzialbereich soll als Ausgangspunkt für alle weiteren Redoxreaktionen dienen.

Bei sehr hohen anodischen Spannungen $E > 1.50$ V befindet sich das Fermi-Niveau im Valenzband und die kompensierende Wirkung der Restkonzentrationen an Fc ist aufgebraucht (roter Bereich in Abbildung 52). Daher setzt ab diesem Punkt die Oxidation der SWNT ein:



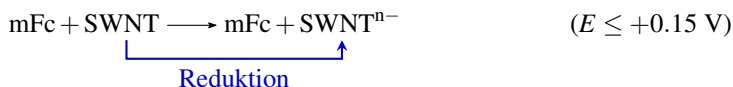
gefolgt von der bereits beschriebenen Minderung der Emission. Alternativ kann, entsprechend den Beobachtungen aus Kapitel 4.1.3, der erhöhte Oxidationswert auch durch eine Verschiebung der Valenzbandkante durch die Interaktion mit Ferrocen verursacht worden sein. Für angelegte Spannungen $E < +0.97$ V ist eine Redoxreaktion zwischen den adsorbierten Ferrocen-Molekülen und der SWNT möglich. Dabei liegen die Fc-Moleküle ohne einen passenden Reaktionspartner für diesen Potenzialbereich neutral vor und können hierdurch in Kontakt mit der SWNT als Elektronendonator wirken. Somit finden Elektronenübertragungen in die durch optische Anregung gebildeten Löcher im Valenzband der SWNT statt (Red2 durch Fc):¹¹



¹¹ Hierbei wird angenommen, dass die m adsorbierten Ferrocenmoleküle m Elektronen übertragen.

Durch diese Übertragung wird die strahlende Rekombination des Exzitons und damit auch die Emissionsintensität der Kohlenstoffnanoröhre gemindert (hellblauer Bereich in Abbildung 52). Dementsprechend nimmt die Löschung bei höheren anodischen Potenzialen zu, weil hiermit die Konzentration von Fc^+ gesenkt bzw. von Fc erhöht wird. Sauer *et al.* konnten einen solchen Elektronentransfer über eine Positionsänderung von E_F über eine photoelektronenspektroskopische Auswertung eines SWNT-Fc-Komplexes beobachten.^[117]

Wird die Spannung auf $E < 0.40$ V eingestellt, findet die Reduktion zu SWNT^{n-} statt (dunkelblauer Bereich in Abbildung 52):



womit analog zur Oxidation eine Intensitätsminderung einhergeht.

Aus dem soeben postulierten Mechanismus der Reduktion der SWNTs durch Ferrocen bei Spannungen kleiner als +0.97 V muss angenommen werden, dass dieser Vorgang anregungsintensitätsabhängig ist. Grund hierfür ist, dass diese Reduktionsreaktion des Kohlenstoffnanorohr-Ferrocen-Komplexes nur bei dessen Photostimulation stattfinden kann und die Konzentration der hierdurch induzierten Löcher im Valenzband der CNT der Photonenflussdichte unterliegt. Abbildung 53 zeigt einen Ausschnitt des Emissionsbildes eines dünnen CNT-Films auf ITO in einer $1.0 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ Ferrocen-DMF-Lösung. Durch die Gaußverteilung des Laserfokusses auf den detektierten Probenbereich kann innerhalb einer Messung das Emissionsverhalten der (6,5)-SWNTs potenzial- und anregungsintensitätsabhängig beobachtet werden. Entsprechend dem beschriebenen Lösungsprozess bei $E < 0.97$ V ist für alle ROIs eine zusätzliche Intensitätsreduzierung im Vergleich zu einer SWNT ohne absorbierte Fc-Moleküle zu sehen. Dabei unterstützt die Beobachtbare stärkere PL-Abnahme bei hohen Fluenzen (ROI 1) im Vergleich zu niedrigeren (ROI 3) den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.

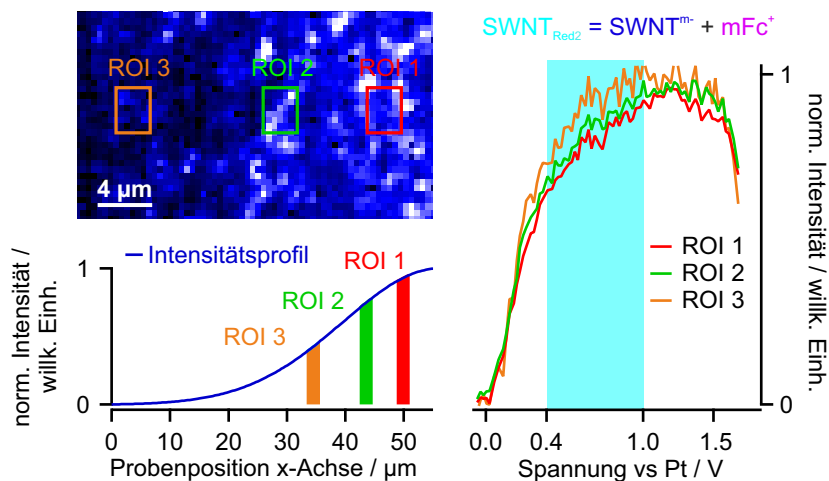


Abbildung 53: Anregungsleistungsabhängiger Emissionsverlauf des CNT-Fc-Komplexes bei Spannungsvariation. Im Emissionsbild eines dünnen CNT-Films kann eine Relation zur Beleuchtungsstärke der Anregungsquelle durch die Betrachtung von drei ROI's an unterschiedlichen Positionen erhalten werden. Die Auswertung der ausgewählten Pixel und eine Auftragung der erhaltenen Daten über die angelegte Spannung zeigen, dass bei hohen Laserintensitäten eine stärkere Abnahme der Emission durch die Reaktion mit Ferrocen einhergeht.

4.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Die spektroelektrochemischen Experimente an einer (6,5)-SWNT in reinem DMF, einerseits, und in einer ferrocenhaltigen Lösung, andererseits, zeigten den Einfluss des Fc-Moleküls auf das Redoxverhalten von Kohlenstoffnanoröhren auf.

Die durchgeführten Experimente legten nahe, dass keine kovalente Bindung in einem (6,5)-SWNT-Fc-Komplex ausgebildet wird, da die Maximalintensität im Vergleich zu der selben (6,5)-SWNT ohne Ferrocen identisch war. Diese Feststellung wurde insbesondere dadurch bestärkt, dass der beobachtete Einfluss von Ferrocen auf die potenzialabhängige CNT-Emission durch ein erneutes Durchspülen der mikrofluidischen Zelle mit reinem Lösemittel rückgängig gemacht werden konnte. Dementsprechend muss angenommen werden, dass Ferrocen durch diesen Spülvorgang aus dem System entfernt wird.

Die Ergebnisse der spannungsgesteuerten Emissionsänderung im Bereich von +0.40 V bis +0.97 V ließen auf einen Elektronentransfer von der neutralen Fc-Spezies in die durch optische Anregung generierten Löcher im Kohlenstoffnanorohrvalenzband rückschließen. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass bei der hierdurch entstehenden Emissionsabnahme auch eine Korrelation zu Anregungsintensität vorliegt, sodass bei höherer Laserleistung eine stärkere Minderung der Photolumineszenz der SWNTs beobachtet wird. Weiterhin lag für den Ferrocen-SWNT Komplex ein stabiler maximaler Emissionsverlauf bei $E = 0.97 \text{ V} - 1.52 \text{ V}$ vor. Zur Erklärung dieser Zunahme des Oxidationspotenzials auf Werte größer als $E_{Ox} = +1.34 \text{ V}$ wurden zwei Faktoren angenommen: erstens die Folge einer kompensatorischen Wirkung an Restkonzentrationen von Ferrocen und zweitens eine durch die Interaktion des SWNT-Fc-Verbundes verursachte energetische Verschiebung der Leitungsbandkante.

Die im Rahmen dieser Untersuchungen gemachten Beobachtungen können sich in Experimenten bzw. Anwendungen als nützlich erweisen, bei denen beispielsweise eine Reaktion zwischen SWNTs und Wasser oder dessen Dissoziationsprodukte unerwünscht ist. Aus den erhaltenen Ergebnissen kann angenommen werden, dass ein SWNT-Fc-Komplex solche Reaktionen beeinträchtigt, weil zum einen die Kohlen-

stoffnanoröhre durch die Adsorption der Fc-Moleküle von der Umgebung verstärkt abgeschirmt wird und zum anderen, weil die Elektronenübertragung der Fc-Moleküle konkurrierend zu anderen Redoxreaktionen stattfindet. In weiteren Experimenten sollte daher das Verhalten der SWNT-Fc-Verbindung in einer wässrigen Elektrolytlösung untersucht werden. Ferner sollte eine ferrocenkonzentrationsabhängige Messreihe durchgeführt werden, um einen quantitativen Zusammenhang zu den beobachteten Effekten zu erlangen. In diesem Zusammenhang wäre die Verwendung von freihängenden Röhren wünschenswert, um die Blockade möglicher Adsorptionspositionen durch ein Dispergiermittel zu umgehen.

4.3 Elektrochemie an SWNTs mit Wasser

Stand der Forschung der Wechselwirkung von SWNTs mit Wasser

Wasserstoff ist ein attraktiver, da sauberer Energieträger und hat das Potenzial fossile Energiespeicher zu ersetzen.^[118] Eine Möglichkeit der Herstellung von H₂ bzw. O₂ ist die photokatalytische Spaltung von Wasser an Halbleiteroberflächen (siehe Abbildung 54).^[119]

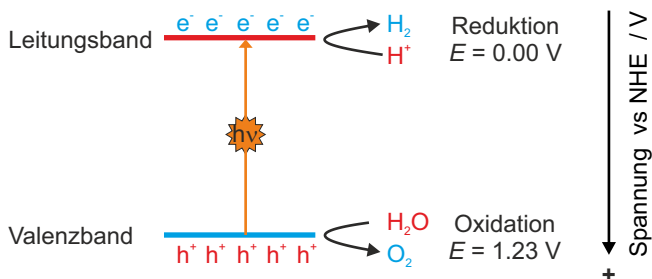


Abbildung 54: Schematische Darstellung der photokatalytischen Spaltung von Wasser an einem Halbleiter ohne Überpotenzial.

Dieser Vorgang wurde zum ersten Mal 1972 von Fujishima *et al.* an einer Titandioxid-Elektrode unter Lichtbestrahlung detektiert.^[120] Von dieser Beobachtung ausgehend zielten weitere Bemühungen darauf diesen Effekt auch an anderen Halbleitern zu detektieren und im Allgemeinen die Effizienz der Umwandlung zu erhöhen. So konnte beispielsweise eine Steigerung der photokatalytischen Aktivität durch die Verwendung von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren mit TiO₂ erreicht werden.^[121] Neben der Photolyse wird H₂ bzw. O₂ auch über eine elektrolytische Spaltung von Wasser gewonnen.^[122] Auch hierfür finden Kohlenstoffnanoröhren – als Elektrode genutzt – Verwendung, entsprechend den Experimenten von Cheng *et al.*, die erst kürzlich bei

geringen Überpotenzialen $\eta = 0.29$ V eine hohe Effizienz bei der Generierung von Sauerstoff nachweisen konnten.^[123]

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente zum Redoxverhalten von (6,5)-SWNTs in einem wässrigen Elektrolyten unter optischer Anregung ($\lambda = 568$ nm) wurden mit der Absicht durchgeführt, ein umfassenderes Verständnis über das Reaktionsverhalten der CNTs bei Spannungsvariation und optischer Anregung im Medium Wasser zu erhalten. Zudem wird aus den beobachteten Intensitätsänderungen im anodischen Potenzialbereich, welche einer irreversiblen Reaktion zugeordnet werden konnte, eine Reaktionskinetik und ein möglicher Mechanismus vorgestellt.

4.3.1 Lösungsmittelabhängiger Vergleich der potenzialinduzierten PL-Intensitätsänderung

Im Anschluss an der Darstellung der Redoxchemie von SWNTs in DMF bzw. unter Zugabe von Ferrocen widmet sich das vorliegende Kapitel den Änderungen der Photolumineszenz bei Spannungsvariation im Solvens Wasser. Aus diesem Grund befasst sich der erste Abschnitt dieses Kapitels allgemein mit der Modifikation des PL-Intensitätsverlaufs, wobei ein besonderes Augenmerk auf die nach anodischer Polarisation auftretende irreversible Löschung der Photolumineszenz gelegt wird. Zur Erklärung dieser Reaktion werden Ergebnisse aus anregungsintensitäts- und potenzialabhängigen Experimenten vorgestellt, die eine Korrelation zwischen diesen Parametern und dem irreversiblen Vorgang ersichtlich machen. Außerdem werden anhand der erhaltenen Datensätze auch die Reaktionskinetik und ein möglicher Reaktionsmechanismus ermittelt.

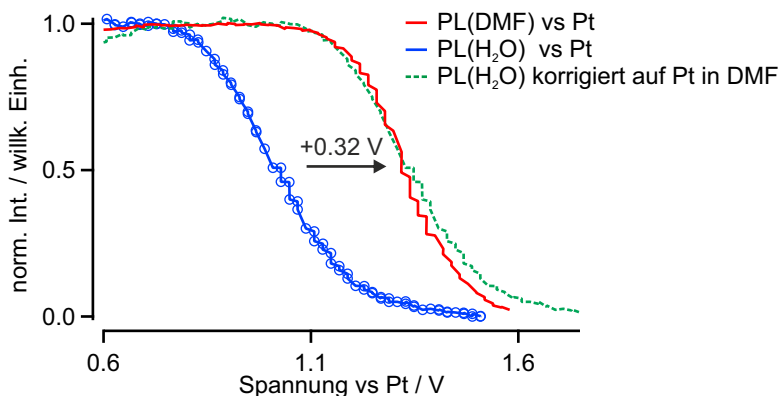


Abbildung 55: Korrektur für die Potenzialunterschiede der Referenzelektrode in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Durch die unterschiedlichen absoluten Potentiale der Quasi-Referenzelektrode Platin in Wasser und in DMF sind die SWNT-Emissionsverläufe im jeweiligen Solvens zueinander verschoben.

In Kapitel 3.6 wurde die Abhängigkeit des Platin-Referenzpotenzials vom Lösemittel

erwähnt. Entsprechend zeigt Abbildung 55 wie sich der auf Maximalintensität normierte Emissionsverlauf für H_2O und DMF unterscheidet. In diesem Zusammenhang kann beobachtet werden, dass die durch die Oxidation der SWNTs verursachte PL-Abnahme bei unterschiedlichen angelegten Spannungen stattfindet. Eine Korrektur dafür gelingt, indem der in Kapitel 3.6 bestimmte Spannungsunterschied $\Delta E = 0.32 \text{ V}$ der Platin Referenzelektroden für die jeweiligen Elektrolyten auf den Kurvenverlauf in Wasser addiert wird. Dementsprechend werden im Folgenden die spektroskopischen Daten, die in H_2O aufgenommen wurden, zur besseren Vergleichbarkeit der stattfindenden Prozesse stets korrigiert angegeben.

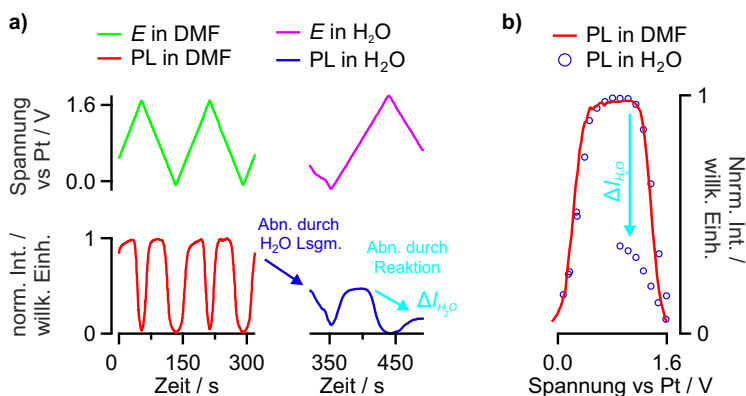


Abbildung 56: Vergleich des Emissionsverlaufs bei Spannungsvariation in den Lösungsmitteln DMF und Wasser. a) Das Verhalten der (6,5)-SWNT in DMF unterscheidet sich signifikant von dem in Wasser. Durch die Änderung des Elektrolyten mit einer höheren dielektrischen Konstanten als DMF nimmt die Emission der CNT allgemein ab und wird weiter um $\Delta I_{\text{H}_2\text{O}}$ durch eine irreversible Reaktion im anodischen Bereich gesenkt. b) Dieser Effekt wird verdeutlicht durch Normierung der Intensität auf dem Ursprungswert im jeweiligen Lösemittel.

Abbildung 56 a) stellt die zeitliche Abfolge des durchgeführten Experiments dar. So ist in den ersten 5 Minuten die für SWNTs in DMF typische PL-Abhängigkeit durch die Oxidation zu $\text{SWNT}^{\text{n}+}$ bzw. nach Reduktion zu $\text{SWNT}^{\text{n}-}$ mit einer unveränderten

Intensität zwischen den einzelnen Zyklen abgebildet (für weitere Erläuterungen siehe Kapitel 4.1.4). Anschließend wird die Emissionsrelation zur angelegten Spannung für dieselbe Röhre in Wasser gezeigt (PL in H_2O). Hier darf daran erinnert werden (siehe Kapitel 3.2), dass dieser einfache Austausch des Lösemittels erst durch die Verwendung der mikrofluidisch-elektrochemischen Zelle ermöglicht wird. Der PL-Verlauf im wässrigen Solvens weist insgesamt eine geringere Maximalintensität auf, verursacht durch die Änderung der dielektrischen Konstante von $\epsilon_r = 38(\text{DMF})$ zu $\epsilon_r = 80(\text{H}_2\text{O})$ und einer damit verbundenen Reduzierung der Oszillatorstärke.^{[23] [38]} Ein Vergleich der Spannungsextrema ergibt, dass bezüglich dem kathodischen Potenzialbereich weiterhin das gleiche reversible Reduktionsverhalten wie in einer DMF-Lösung vorliegt, aber im Gegensatz dazu nach einer Oxidation der SWNTs die Ausgangsintensität dauerhaft um ca. 55 % verringert wird (siehe Abbildung 56 b)).

Entsprechend den Ergebnissen von Hirana *et al.* kann außerdem ein Zusammenhang zwischen dem Redoxpotenzial und dem verwendeten Lösungsmittel festgestellt werden, sodass in Wasser ein geringfügig kleineres $\Delta E_{Redox} = +1.18 \text{ V}$ bestimmt wird ($\Delta E_{Redox}(\text{DMF}) = +1.19 \text{ V}$).^[95] Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass der gemessene Intensitätsverlauf sich aus einer Überlagerung der Lösungsprozesse aus der Reaktion mit H_2O und der Bildung von $\text{SWNT}^{\text{n}+}$ zusammensetzt. Der Einfluss von Ersterem wird dabei durch die schnelle Scangeschwindigkeit von $\pm 20 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ teilweise, reduziert.

4.3.2 Licht- und Potenziabhängigkeit der SWNT-Wasser-Reaktion

Nach der allgemeinen Diskussion der lösungsmittelabhängigen Unterschiede der (6,5)-SWNT-Emission wird anhand einer qualitativen Untersuchung des spektroelektrochemischen Verhaltens eines SWNT-Films in H_2O die zuvor erwähnte irreversible Reaktion nach anodischer Polarisation näher charakterisiert.

In diesem Zusammenhang ist ersichtlich, dass der nach dem anodischen Zyklus auftretende irreversible Lösungsprozess am stärksten im Zentrum des beleuchteten Bereichs stattfindet (siehe Abbildung 57 a). Da dieser dem höchsten Photonenfluss Φ entspricht, kann eine direkte Wechselbeziehung zwischen der vorliegenden Reaktion und der eingestrahlten Lichtintensität I_L angenommen werden.

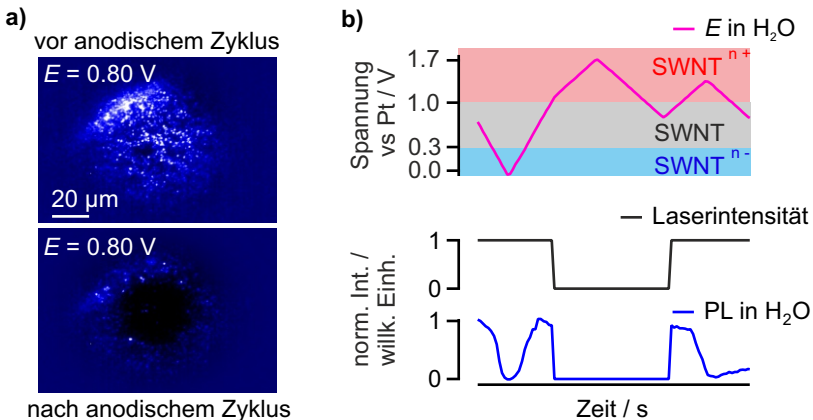


Abbildung 57: Anregungsintensitätsabhängige Messung des irreversiblen Emissions-Löschprozesses von CNTs in Wasser. a) Falschfarbenbilder der Emissionsintensität eines SWNT-Filmes zeigen qualitativ, das im Zentrum des beleuchteten Bereichs eine stärkere, dauerhafte PL-Intensitätsabnahme nach einem anodischen Zyklus vorliegt. b) Die irreversible Reaktion wird über das Ein- und Ausschalten der Lichtquelle gesteuert werden.

Um diese Hypothese zu überprüfen, ist ein Potenzialzyklus mit ausgeschaltetem Laser

unter anodischer Polarisation erforderlich. Das Ergebnis eines solchen Experimentes zeigt Abbildung 57 b): mit einem typischen Kurvenverlauf ($E < +0.30$ V) für die reversible Intensitätsabnahme durch die Reduktion zu SWNT^{n-} , welche als Referenz für die korrekte Funktionsweise des Systems dient. Ohne optische Anregung ist hierbei zu beobachten, dass nach hohen positiven Spannungen ($E = +1.70$ V) – entsprechend dem reversiblen Verhalten in DMF – wieder eine Rückkehr zur Ursprungsintensität der SWNTs im neutralen Potenzialbereich stattfindet. Im Gegensatz dazu führt die Bildung von SWNT^{n+} bei eingeschaltetem Laser und einer Spannung von $E > +1.00$ V zu einer dauerhaften Änderung der PL. Dieses Resultat unterstützt die zuvor geäußerte Vermutung eines photoinduzierten Prozesses.

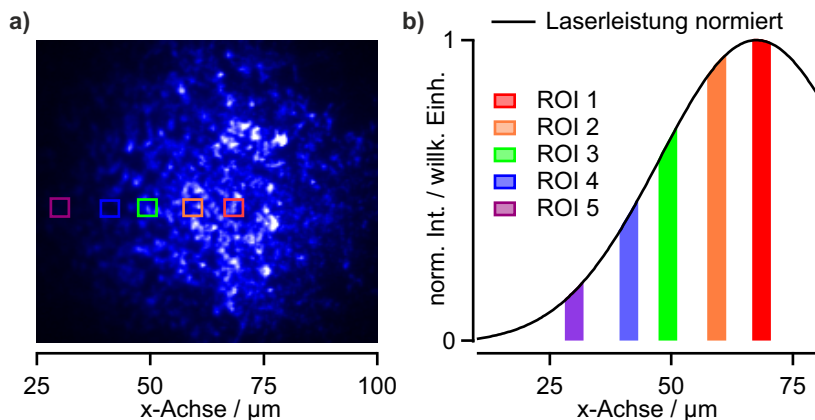


Abbildung 58: Anregungsintensitätsverteilung an einem SWNT-Film. a) Emissionsbild eines dünnen (6,5)-SWNT-Films. b) Die verschiedenen ROIs werden aufgrund der Gaußverteilung der Laserintensität unterschiedlich stark bestrahlt.

Auf der Grundlage dieser Beobachtung ist anschließend eine genauere Analyse der Auswirkung von I_L auf den Löschungsvorgang notwendig. Hierfür wird erneut auf einen SWNT-Film (siehe Abbildung 58 a)) unter optischer Anregung mit einer Gaußschen Intensitätsverteilung zurückgegriffen, sodass innerhalb einer Messung die photonenflussabhängigen Daten des Lösungsprozesses direkt aufgenommen

werden können (siehe auch Kapitel 4.2). Dabei entsprechen die in Abbildung 58 a) ausgewählten ROIs nach Abbildung 58 b) unterschiedlich stark optisch angeregten Bereichen im SWNT-Film, mit folgender Relation:

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{ROI 1} & \text{ROI 2} & \text{ROI 3} & \text{ROI 4} & \text{ROI 5} \\
 \equiv & \equiv & \equiv & \equiv & \equiv \\
 \Phi_1 & > & \Phi_2 & > & \Phi_3 & > & \Phi_4 & > & \Phi_5
 \end{array} \quad (64)$$

Folglich ergeben sich die nachfolgenden Diskussionen der SWNT-Wasser Reaktion bei unterschiedlichem Photonенfluss Φ aus der Auswertung der Intensitätsverläufe in den jeweiligen ROIs.¹²

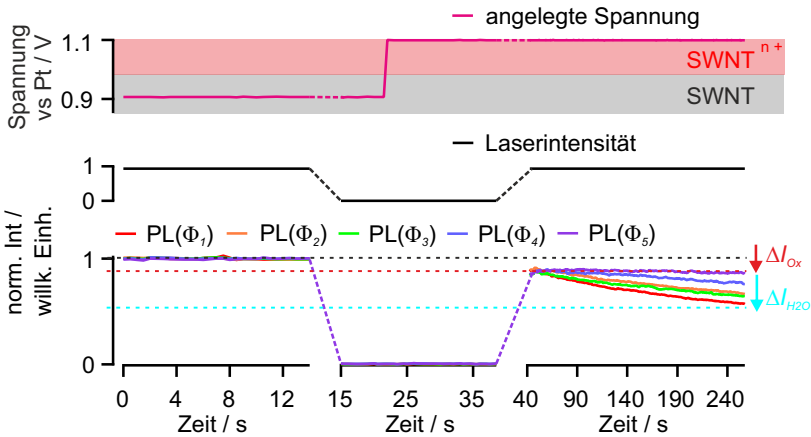


Abbildung 59: Potenzialsprungmethode zur Differenzierung der Reaktionen von CNTs in Wasser. Diese Messtechnik erlaubt die Detektion der CNT-PL-Änderung durch die Reaktion mit Wasser ΔI_{H_2O} , ohne dass der Einfluss der SWNT-Oxidation ΔI_{Ox} überlagert. ΔI_{H_2O} ist dabei umso ausgeprägter, desto größer der Photonенfluss Φ ist.

¹² Φ_{ges} für den gesamten ausgeleuchteten Bereich $A = (128 \mu\text{m} \cdot 102 \mu\text{m})$ und $I_L = 14 \text{ mW}$ liegt bei $\Phi_{ges} = 107 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$. Entsprechend sind $\Phi_1 = 0.60 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ und $\Phi_5 = 0.10 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$.

Zusätzlich zu der Möglichkeit innerhalb einer Messung die Anregungsintensitätsabhängigkeit direkt zu detektieren, wird außerdem durch die Anwendung einer Potenzialsprungmethode bei ausgeschaltetem Laser die Notwendigkeit einer Korrektur der oxidationsinduzierten Abnahme der Emission im anodischen Bereich vermieden. So wird nach erneutem Einschalten der Lichtquelle lediglich der zeitliche Intensitätsabfall durch die Reaktion mit Wasser beobachtet. Von Nutzen ist hierbei, dass diese irreversible Reaktion bei den gewählten experimentellen Bedingungen im Vergleich zu $\text{SWNT} \longrightarrow \text{SWNT}^{\text{n+}}$ langsam stattfindet.

Abbildung 59 zeigt exemplarisch die einzelnen Schritte für eine solche Messung bei $E = 1.10 \text{ V}$. Zu Beginn des Experimentes wird eine Anfangsspannung von $E_1 = 0.90 \text{ V}$ gewählt, sodass die SWNTs in neutraler Form vorliegen. Dementsprechend wird für die ersten zwölf Sekunden ein stabiles Photolumineszenzsignal der Röhren detektiert. Anschließend wird durch Ausschalten der Lichtquelle und der Einstellung des gewünschten Endpotenzials auf $E_2 = 1.10 \text{ V}$ die Probe für die Messung der Reaktionskinetik mit Wasser vorbereitet. Ab diesem Zeitpunkt liegen die Röhren zu einem gewissen Anteil als $\text{SWNT}^{\text{n+}}$ vor, sodass beim Wiedereinschalten des Lasers bei $t = 40 \text{ s}$ eine um den Oxidations-Löschbeitrag ΔI_{ox} verringerte PL-Intensität detektiert wird. Die darauffolgende Reaktion mit Wasser führt zu einer weiteren sukzessiven Löschung um $\Delta I_{\text{H}_2\text{O}}$, welche verstärkt für höhere Photonenflüsse auftritt.

Neben dieser Abhängigkeit von Φ ist auch auf eine Relation mit dem angelegten Potenzial zu prüfen. Eine solche Kohärenz zwischen $\Delta I_{\text{H}_2\text{O}}$ und der angelegten Spannung wird ebenfalls über eine Potenzialsprungmethode bestimmt, jedoch mit dem Unterschied, dass in diesem Fall E_2 variiert und Φ konstant gehalten wird. Hierbei muss beachtet werden, dass zwischen jeder einzelnen Messreihe eine neue Position im SWNT-Film ausgewählt werden muss, um zu gewährleisten, dass ein unbeeinflusster Intensitätsabfall von $\Delta I_{\text{H}_2\text{O}}$ detektiert wird. Abbildung 60 stellt die resultierenden PL-Verläufe für verschiedene E dar, wobei der Reaktionsbeginn auf $t = 0 \text{ s}$ gesetzt worden ist. Wie zu beobachten, korreliert die Abnahmestärke der (6,5)-SWNT-Emission auch mit der angelegten Spannung, so dass der zugrunde liegende Mechanismus für diese Reaktion sowohl potenzial-, als auch anregungsintensitätsabhängig sein muss.

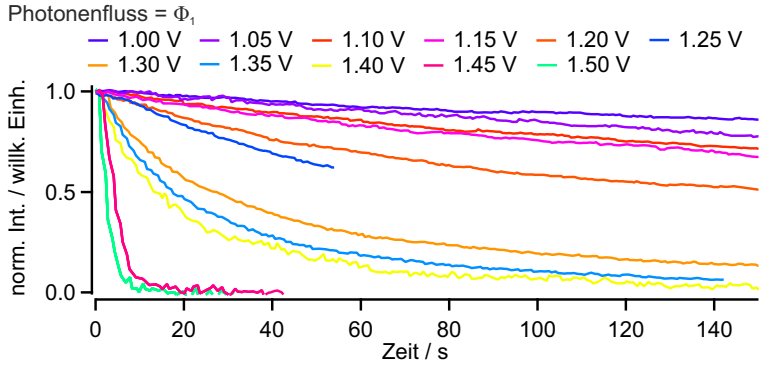


Abbildung 60: Spannungsabhängiger Intensitätsverlauf für die Reaktion mit Wasser. Bei konstantem Photonfluss Φ_1 nehmen die Emissionsintensitäten für höhere Spannungen stärker ab.

4.3.3 Kinetik der photo- und potenzialinduzierten SWNT- Wasser-Reaktion

Die in Kapitel 4.3.2 beschriebenen spektroelektrochemischen Experimente an SWNTs in Wasser zeigen, dass der beobachtete irreversible PL-Intensitätsabfall in quantitativer Abhängigkeit und nur nach Kombination von optischer Anregung und positiver Polarisation der SWNTs stattfindet. Da die Entstehung neuer Löschzentren Q die Emissionsabnahme der CNTs verursacht, wird die Reaktionskinetik über deren Bildung bestimmt.

Der Zusammenhang zwischen I_{PL} und Q wurde in Kapitel 4.1.6 mit Hilfe des Kontaktlöschungsmodells entwickelt (siehe Gleichung (48)). Hierbei muss zwischen den bereits vorhandenen Löschzentren L und denjenigen, die durch eine Reaktion induziert werden Q , unterschieden werden, sodass entsprechend gilt:

$$I_{PL} \propto \Phi \propto \frac{1}{[Q+L]^2} \quad (65)$$

bzw.:

$$Q \propto \sqrt{\frac{1}{I_{PL}} - L} \quad (66)$$

In Abbildung 61 ist ein solcher Verlauf der Löschzentrenzunahme über die Zeit beispielhaft für drei Potenziale bei konstantem Photonenfluss Φ angegeben. Im Gegensatz zur Änderung der PL (siehe Abbildung 60) liegt jetzt ein linearer Zusammenhang entsprechend einer Kinetik nullter Ordnung vor:

$$\frac{d(Q)}{dt} = k_0 \quad (67)$$

Dies bedeutet, dass bei konstantem externem Potenzial (Anzahl der Ladungsträger bleibt konstant) und einem sich nicht ändernden Photonenfluss (Anzahl der erzeugten Elektronen-Loch-Paare bleibt konstant) die Reaktion der SWNTs mit Wasser keine weitere Konzentrationsabhängigkeit aufzeigt.¹³

¹³ Da eine wässrige Elektrolytlösung verwendet wird, kann auch die H_2O -Konzentrationsänderung vernachlässigt werden.

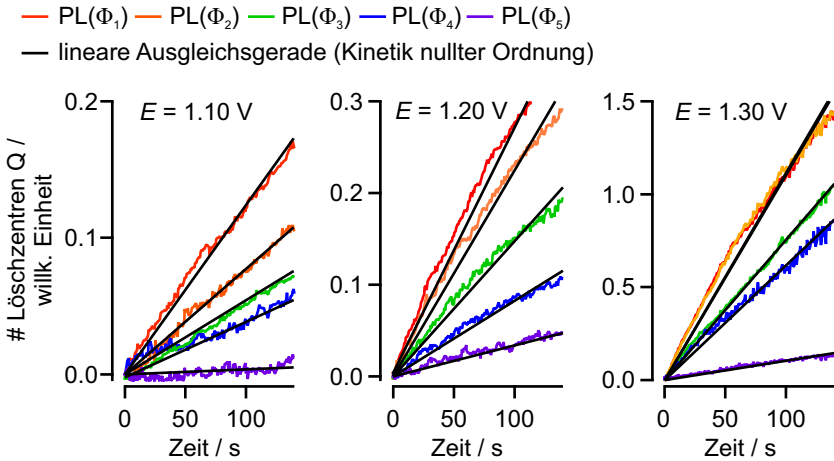
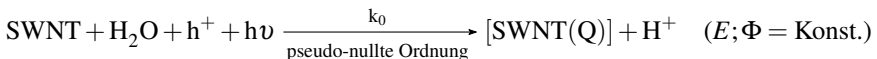
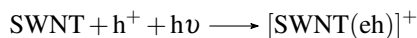


Abbildung 61: Kinetik der CNT-Reaktion mit Wasser bei unterschiedlichen Potenzialen. Die Zunahme der Löschzentren über die Zeit findet linear und dementsprechend nach einer Kinetik nullter Ordnung statt.

Aus dieser Tatsache folgt, dass es sich unter diesen experimentellen Umständen um eine Kinetik pseudo-nullter Ordnung handelt, wofür folgende Reaktionsgleichung postuliert werden kann:



Es kann weiterhin angenommen werden, dass das Endprodukt $[\text{SWNT}(\text{Q})]$ das Ergebnis zweier Einzelreaktionen ist. So kommt es in einem ersten Schritt zur Ausbildung von geladenen Exzitonen – sogenannten Trionen $[\text{SWNT}(\text{eh})]^+$ – durch die Kombination der lichtinduzierten Elektronen-Loch-Paare (eh) mit den Löchern (h^+) aus der anodischen Polarisierung:



Diese Vermutung basiert auf den Ergebnissen von Park und Jakubka *et al.*, die unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen eine Entstehung von Trionen nachwei-

sen konnten.^{[124][125]} Für den zweiten Reaktionsschritt wird davon ausgegangen, dass die aus der Autoprotolyse von Wasser generierten OH^- -Ionen mit den Trionen unter der Formierung eines löschenden Nanorohrsegments $[\text{SWNT}(\text{Q})]$ reagieren:



An dieser Stelle muss jedoch angemerkt werden, dass die Reaktionsabfolge über die Trionen und deren Wechselwirkung mit OH^- spekulativ ist, sodass weiterführende Experimente notwendig sind (siehe Ausblick). Von Relevanz für die anschließende Diskussion ist nur der Umstand, dass die Kombination aus positiven Ladungsträgern, optischer Anregung und Wasser eine Löscherspezies erzeugt, die die PL-Intensität der SWNTs dauerhaft mindert.

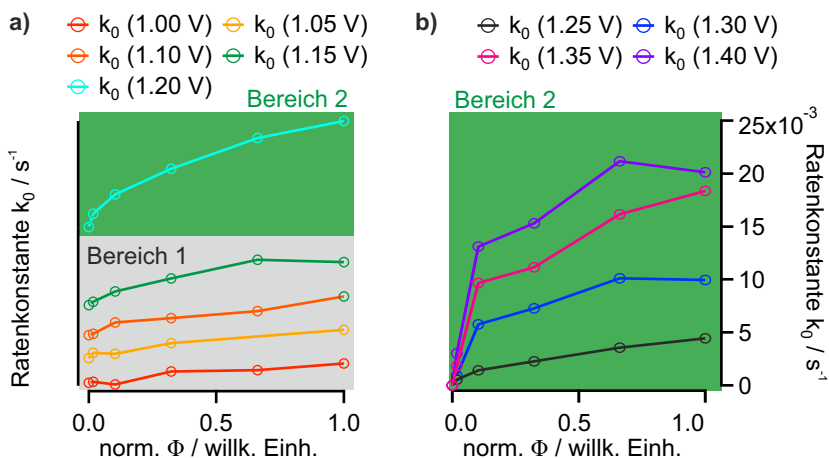


Abbildung 62: Korrelation der Reaktionskonstante mit der Laserintensität bei unterschiedlichen Spannungen (Nullwerte wurden manuell zur Verdeutlichung des Trends hinzugefügt). a) Der mit einem Offset versehene Verlauf der Kurven bei niedrigen Spannungswerten verläuft nahezu linear. b) Die k_0 -Werte bei hohen Spannungen $E > 1.25$ V steigen bei einer Zunahme von Φ anfangs stark an und verhalten sich im anschließenden Verlauf ebenfalls linear proportional.

Zur weiteren Verbesserung des Verständnisses dieser Reaktion werden nun die erhaltenen Ratenkonstanten k_0 aus der kinetischen Betrachtung (pseudo-nullte Ordnung) in Abhängigkeit des Photonenflusses Φ bei unterschiedlichen Spannungen E untersucht.

Die Darstellung in Abbildung 62 a) der Ratenkonstanten bei niedrigen anodischen Potenzialen $E \leq +1.20$ V und dementsprechend in b) bei $E \geq +1.25$ V verdeutlicht die Kurvenverlaufsunterschiede. Hierbei fällt auf, dass bei $E \leq +1.15$ V die Reaktionsgeschwindigkeit linear bei steigendem Photonenfluss zunimmt (siehe Abbildung 62 a) Bereich 1). Dies ändert sich ab $E \geq +1.20$ V insoweit als für niedrige Beleuchtungsintensitäten ein starker Anstieg der k_0 -Werte vorliegt, welche erst bei höheren Photonenflüssen ($\Phi \approx 0.2$) wieder eine lineare Relation aufweisen (Bereich 2 in Abbildung (62)).

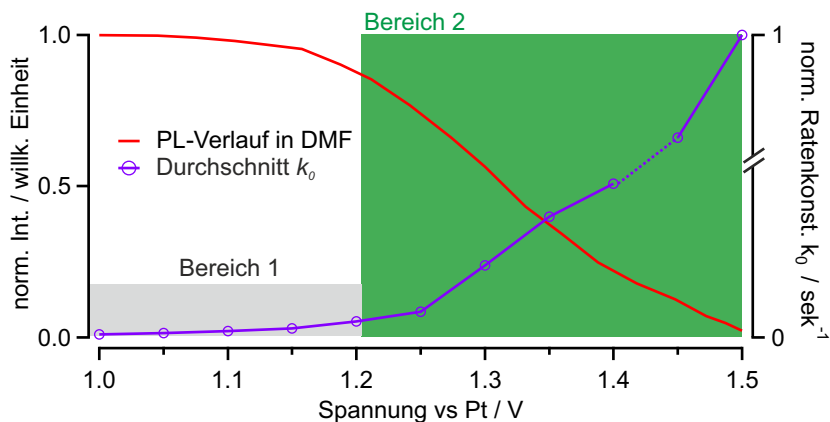
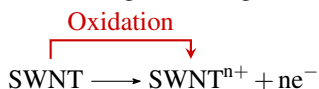


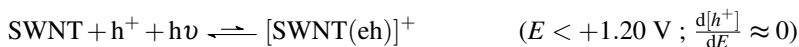
Abbildung 63: Zusammenhang zwischen der Reaktionskonstante und dem spannungsgesteuerten PL-Intensitätsverlauf. Die Oxidation von SWNT/SWNTⁿ⁺ in DMF und die damit verbundene Abnahme der Emission korreliert mit der Zunahme der Ratenkonstante für die Reaktion in Wasser. Der Durchschnitts- k_0 -Wert wird aus der Mittelung der verschiedenen Photonenflüsse bei einer fixen Spannung erhalten. Die in Abbildung 62 bestimmten Bereiche 1 und 2 finden sich auch hier.

Für die Erklärung dieses Verhaltens ist es sinnvoll, den Zusammenhang zwischen k_0 und der angelegten Spannung zu betrachten. Hierbei genügt es, eine Durchschnittsratenkonstante für die jeweilige Spannung darzustellen, da der Verlauf der normierten Ratenkonstante $k_0(\Phi, E)$ auf den jeweiligen k_0 -Wert bei $E = 1.5 \text{ V}$ nahezu identisch ist. Außerdem wird über die Hinzunahme des Emissionsintensitätsverlaufs einer SWNT in DMF bei kathodischer Polarisierung der Einfluss des angelegten Potentials klarer (siehe Abbildung 63).

Mithilfe dieser Auftragung kann ein direkter Zusammenhang zwischen der Abnahme der PL-Intensität der SWNTs und der signifikanten Zunahme von k_0 ermittelt werden (Bereich 2 in Abbildung 63). Aus den in Kapitel 4.1.4 dargelegten Ausführungen ist bekannt, dass diese Intensitätsänderung durch folgende Oxidation verursacht wird:

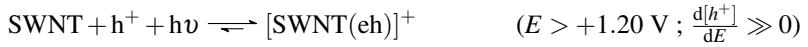


mit $E_{Ox} = +1.338 \pm 0.005 \text{ V}$. Grund für diese Reaktion ist die Übereinstimmung des Fermipotentials der Arbeitselektrode mit Oberflächen- und Valenzbandzuständen der SWNTs. Natürlich muss in diesem Zusammenhang berücksichtigt werden, dass bereits bei kleineren Potentialen ein Ladungstransfer stattfindet, sodass die Emissionskurve ab $E \approx 1.10 \text{ V}$ abnimmt. Die geringe Änderung des Durchschnitts- k_0 -Wertes in Bereich 1 von Abbildung 63 für $E \leq 1.20 \text{ V}$ lässt sich demnach auf sehr geringe, nahezu konstante Löcherkonzentrationen in den Kohlenstoffnanoröhren zurückführen, insofern gilt:



Außerdem führen bei diesen Spannungswerten bereits vergleichsweise geringe Anregungsintensitäten dazu, dass die erzeugten Elektronen-Loch-Paare relativ zu h^+ stark im Überschuss vorliegen. Infolgedessen führt eine Steigerung der Laserleistung nur zu einer linearen Zunahme des k_0 -Wertes (siehe Abbildung 62 a)). In diesem Fall ist somit die geringe Löcher-Konzentration limitierend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Dementsprechend erhöhen kathodische Spannungen nahe oder über

dem CNT-Oxidationspotenzial (Bereich 2 in Abbildung 62 und 63) die Konzentration an SWNT^{n+} , womit eine wesentliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit einhergeht:



und zwar solange bis die Relation $eh \gg h^+$ erneut gilt und die Zunahme von Φ nur noch verhältnismässig marginale Auswirkungen auf k_0 ausübt (siehe Abbildung 62 b)).

4.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.3 konnten das Emissionsverhalten von SWNTs unter Potenzialänderung im Solvens Wasser erklären. Zwei wesentliche Effekte wurden durch einen Lösungsmittelaustausch ($\text{DMF} \longleftrightarrow \text{Wasser}$) bestimmt: zum einen die Intensitätsminderung aufgrund der Änderung der dielektrischen Konstante und zum anderen die in wässriger Umgebung stattfindende irreversible Löschung der Emission nach einer anodischen Polarisierung der Arbeitselektrode.

Mit Hilfe des Reaktionsverhaltens eines (6,5)-SWNT-Films wurden in einer ersten qualitativen Herangehensweise die notwendigen Umgebungseinflüsse für die oben aufgeführte irreversible Reaktion definiert, indem auf einen Zusammenhang sowohl zum angelegten Potenzial als auch zur Anregungslichtintensität geprüft wurde. Eine Abhängigkeit von diesen beiden Parametern konnte nachgewiesen werden und außerdem gezeigt werden, dass der Ausschluss einer dieser Faktoren die Reaktion vollständig unterbindet.

Neben der qualitativen Betrachtung wurde auch die Kinetik der SWNT-Wasser-Reaktion bestimmt. Hierbei konnte durch die experimentelle Vorgehensweise über eine Potenzialsprungmethode zwischen den beiden Prozessen der Emissionslöschung differenziert werden. Diese sind zum einen die ladungsinduzierte Generierung von SWNT^{n+} , SWNT^{n-} und zum anderen die $[\text{SWNT}(\text{Q})]$ -Spezies als Folge der SWNT-Wasser-Reaktion. Aus den erhaltenen Daten, die der irreversiblen Reaktion zugeordnet werden konnten und der Relation aus Gleichung (48) wurde die induzierte Löschtrennzunahme Q über die Zeit bestimmt und deren Reaktionsverlauf einer Kinetik pseudo-nullter Ordnung zugeordnet.

Ein weiterer Aufschluss über den Mechanismus der SWNT-Wasser-Wechselwirkung gelang durch den Vergleich der Reaktionskonstanten und dem allgemeinen Verhalten der (6,5)-SWNTs bei der spannungsgesteuerten Oxidation zu SWNT^{n+} in DMF. So konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht vom Potenzial an sich, sondern von der Anzahl an induzierten positiven Ladungsträgern in der Kohlenstoffnanoröhre abhängig ist.

Weitere Analysen dieser irreversiblen Reaktion sollten über Ramanexperimente erfolgen. Von Interesse wäre hierbei die Untersuchung des D-Moden-Signals, als Sonde für die Änderung der Defektdichte in der Röhre. Außerdem wäre durch diese Technik die Bestimmung der Kinetik bei höheren Potenzialen möglich, aufgrund der stärkeren Signalintensität der Ramanbanden bei hohen Ladungsträgerdichten im Vergleich zur SWNT-Emission. Darüber hinaus könnte gegebenenfalls eine bessere Aufschlüsselung des Reaktionsmechanismus anhand einer Einzelphotonenzählung gelingen, insofern als eine Aufzeichnung der Lebensdauerentwicklung der SWNT-Emission eine Differenzierung zwischen einem dynamischen und statischen Löschvorgang erlaubt. Eine weitere interessante Untersuchung bestünde zudem darin, die Kohlenstoffnanorohr-Wasser-Reaktion über eine H_2O -konzentrationsabhängige Messung zu verfolgen.

4.4 Elektrochemie an SWNTs mit Ferrocen und Wasser

In den vorangegangenen Ausführungen wurde bis jetzt das Emissionsverhalten von Kohlenstoffnanoröhren im Bezug auf das verwendete Solvens vorgestellt und die jeweilige Interaktion der SWNTs mit Ferrocen einerseits und Wasser andererseits erläutert. Im Anschluss daran werden nun im vorliegenden Abschnitt die Ergebnisse einer Interaktion von einer [SWNT(Q)] (Kapitel 4.3.3) mit Fc beschrieben und diskutiert. Als Sonde dient hier analog zu den vorigen Experimenten die Emissionsintensitätsänderung. Zu Beginn wird erneut die Auswirkung des Elektrolyten auf die PL der SWNT untersucht und mit den in den vorigen Kapiteln gemachten Beobachtungen verglichen. Das Verhalten dient als Referenz und sollte mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen übereinstimmen. Abschließend wird ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Interaktion von [SWNT(Q)] mit Ferrocen vorgestellt.

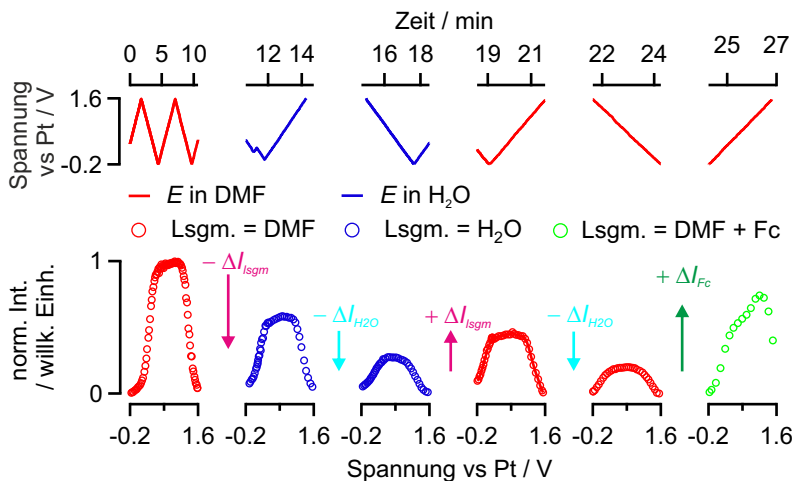
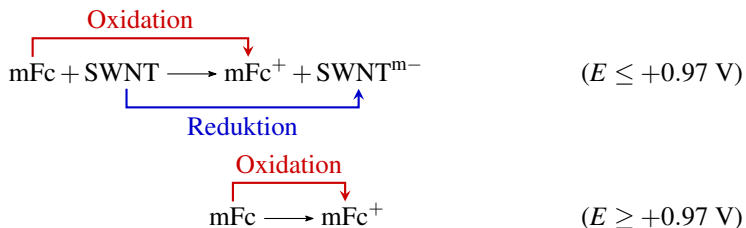


Abbildung 64: Einfluss des Lösemittels selbst und der in ihm stattfindenden Reaktionen auf die SWNT-Emission.

Abbildung 64 stellt eine Übersicht über das Emissionsverhalten einer einzelnen Röhre

in Abhängigkeit von den verwendeten Elektrolyten und Reaktionen mit Wasser bzw. Ferrocen dar.

Diese Messdaten werden erneut mittels eines einfachen Austauschs des Lösungsmittels durch die Kombination der elektrochemischen Zelle mit einem mikrofluidischen System erhalten. Dem Verlauf nach wird DMF bei $t = 10$ min durch H_2O ersetzt, womit eine typische Abnahme der Intensität ΔI_{sgm} aufgrund der Änderung der dielektrischen Konstante einhergeht. Daraufhin wird durch Anlegen einer Spannung $E > 1.15$ V bei gleichzeitiger optischer Anregung eine irreversible Intensitätsminderung ΔI_{H_2O} unter Generierung von [SWNT(Q)]-Zentren verursacht (siehe Kapitel 4.3). Angesichts der schnellen Scanrate kann dabei angenommen werden, dass die Reaktion nicht vollständig abläuft. Der erneute Wechsel zu DMF nach ca. 15 Minuten führt zu einem positiven ΔI_{sgm} , der sich insofern zu den bisherigen Ergebnissen unterscheidet (siehe Kapitel 4.1.1), als auch hier eine dauerhafte Reduktion der Intensität nach dem anodischen Zyklus stattfindet. Eine mögliche Ursache hierfür sind Restkonzentrationen an Wasser, die beim Austausch des Lösemittels nicht entfernt werden konnte und sich zudem aufgrund der hohen Polarität von DMF gut in diesem lösen.^[38] Unter dieser Annahme führen diese Restkonzentrationen nach Kapitel 4.3.3 zur erneuten Bildung von [SWNT(Q)]. Im Anschluss wird der DMF-Elektrolyt durch eine $7.8 \frac{mmol}{L}$ Ferrocen-DMF-Lösung ersetzt. Daraufhin zeigt der resultierende Kurvenverlauf bei Spannungsvariation die typische Senkung zwischen $E = 0.40$ V – 0.97 V auf, der nach Kapitel 4.2 einen Elektronentransfer von den Ferrocenmolekülen an die SWNT widerspiegelt. Diese Redoxreaktion kommt zum Erliegen, sobald Fc durch das angelegte Potenzial in oxidierter Form ($E \geq 0.97$ V) vorliegt:



Darüber hinaus ist eine allgemeine Zunahme der Gesamtintensität um ΔI_{Fc} zu be-

obachten. Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 ergibt jedoch, dass Ferrocen keine Steigerung der maximalen Emissionsintensität bei unbehandelte SWNTs ausübt. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die adsorbierten Fc-Moleküle die Löschung durch die [SWNT(Q)]-Spezies kompensieren, sodass dieser Effekt der Intensitätszunahme nur nach der photo- und potenzialinduzierten Reaktion mit Wasser zu beobachten ist. Ein möglicher Mechanismus basiert auf die Wechselwirkung von Ferrocen mit den aus der Reaktion mit Wasser entstehenden Defekten (siehe Kapitel 4.3). Hurvois *et al.* konnten zeigen, dass unter gegebenen Umständen Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltige Reste eine Redoxreaktion mit Fc^+ bewirken und beispielsweise die Oxidation einer Hydroxylgruppen zu einer Carbonylgruppe verursachen.^[126] Dass solche oxidativen Strukturdefekte vorliegen, kann auf der Grundlage molekulardynamischer Rechnungen von Mann und Dukovic vermutet werden, die eine Reaktion von $^1\text{O}_2$ an Kohlenstoffnanoröhren unter Bildung von Endoperoxide und Hydroxylgruppen annehmen.^{[127][128]} Eine solche Ausbildung funktionalisierter Gruppen könnte eventuell auch der Grund für die irreversible Abnahme der PL-Intensität durch die Reaktion mit Wasser bzw. mit Molekülen aus dessen Autoprotolyse sein (siehe Kapitel 4.3 für Details). Somit könnte die Wechselwirkung von Fc^+ mit der CNT zu einer Oxidation der Hydroxylgruppen an der CNT-Oberfläche führen, womit eventuell der löschende Beitrag gesenkt werden würde.

Abschließend kann aus den Daten der Reaktionsabfolge von Abbildung 64 ein quantitativer Überblick der Emissionsänderung für die neutrale SWNT-Spezies errechnet werden, indem die Durchschnittsintensitätswerte über einen Bereich von $E = 0.60 \text{ V} - 1.00 \text{ V}$ bzw. für den Fc-Verlauf von $E = 1.00 \text{ V} - 1.20 \text{ V}$ bestimmt werden (siehe Abbildung 65). In a) sind dabei lediglich die Auswirkung des Elektrolyten aufgezeigt, sodass für den Löschbeitrag ausgelöst durch die Bildung von [SWNT(Q)] korrigiert wird. Da $\Delta I_{Lsgm} = 43\%$ durch unterschiedliche dielektrische Konstanten verursacht $\epsilon_r = 38(\text{DMF}) \longrightarrow \epsilon_r = 80(\text{H}_2\text{O})$ wird, entspricht die beobachtete Rückkehr auf 95 % des ursprünglichen Wertes dem zu erwartenden Verlauf für einen reversiblen Effekt und steht im Einklang zu den Ergebnissen von Bergler *et al.*^[23]

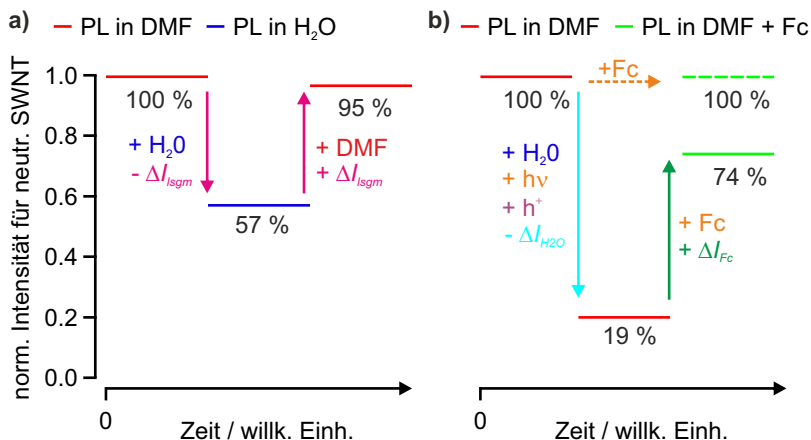


Abbildung 65: Übersicht über die absoluten Intensitätsvariationen einer einzelnen (6,5)-SWNT aufgrund der Einflüsse des Lösungsmittels sowie der in ihm stattfindenden Reaktionen. a) Zeigt die reversible Änderung der Emissionsintensität durch den Austausch des Elektrolyten. b) Einfluss von Ferrocen auf die PL der SWNT (gelb gestrichelter Pfeil) und [SWNT(Q)] (grüner Pfeil).

In Abbildung 65 b) ist die Abnahme der Anfangsintensität auf 19 % des Ausgangswertes durch die Bildung von [SWNT(Q)] dargestellt. Eine Erhöhung auf 74 % des ursprünglichen Wertes ist wie bereits eingangs erläutert eine Folge der Interaktion mit Ferrocen, wobei diese Zunahme nur bei Anwesenheit von [SWNT(Q)] stattfindet.

4.4.1 Zusammenfassung und Ausblick

Die Messung an einer Kohlenstoffnanoröhre in DMF und Wasser konnte die reversible PL-Intensitätsänderung um nahezu 50 % durch die Modifikation der dielektrischen Konstante aufzeigen. Darüber hinaus wurde eine Interaktion von Ferrocen mit [SWNT(Q)] festgestellt, die sich über eine teilweise Kompensation des Löscheffekts der [SWNT(Q)]-Spezies äußerte. Dieser Vorgang konnte auf eine Reaktion zwischen den Defekten und Ferrocen zurückgeführt werden, wobei angenommen wurde, dass es sich bei den Defekten um sauerstoffhaltige Seitenketten handelt.

Diese Hypothese müsste jedoch durch weitere Experimente verifiziert werden, die vor allem auf eine Bestimmung der Natur der gebildeten [SWNT(Q)] abzielen sollten. Darüber hinaus, falls eine Redoxreaktion zwischen Fc^+ und [SWNT(Q)] stattfindet und diese in einer kovalenten Bindung resultiert, sollte der Effekt der Intensitätserhöhung auch bei erneutem Durchspülen der elektrochemischen Zelle mit reinem DMF erhalten bleiben. Eine solche Spezies sollte daraufhin auch mittels Cyclovoltammetrie untersucht werden können, da es denkbar ist, dass die [SWNT(Q)]-Ferrocen-Spezies eine andere Strom-Spannung-Abhängigkeit aufweist als das reine Ferrocen. Ein mögliches Experiment wäre demnach ein Vergleich der CVs einer reinen Ferrocen- mit der einer [SWNT(Q)]-Fc-Lösung.

4.5 CVD zur Synthese von SWNTs

Stand der Forschung des CVD-Prozesses mit Ethanol als Edukt

Neben der Laserablation und der Lichtbogen-Verdampfung gelingt die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren auch über eine chemische Gasphasenabscheidung. Hierbei unterscheiden sich die Synthesen im Wesentlichen in der Wahl der Edukte, der Prozessparameter Druck und Temperatur und der verwendeten Katalysatoren. Unter den zur Verfügung stehenden Prozessen bietet die von Maruyama *et al.* entwickelte Methode basierend auf Ethanol (engl. Alcohol Catalytic Chemical Vapour Deposition, ACCVD) als Kohlenstoffquelle verschiedene Vorteile.^[24] Im Hinblick auf die Sicherheitsaspekte ist insbesondere die geringe Giftigkeit von EtOH und damit seine verhältnismäßig leichte Handhabung hervorzuheben. Weiterhin kann meistens auf den oft zur Synthese benötigten Wasserstoff verzichtet werden, womit wiederum eine Reduzierung des Gefahrenpotenzials bei der Herstellung einhergeht. Für den Einsatz dieser Methode spricht aber nicht nur ihre Anwenderfreundlichkeit, sondern auch die hohe Qualität der gebildeten CNTs. Ein Vorzug, der auf pyrolytisch gebildete OH-Radikale aus den EtOH-Molekülen zurückgeführt werden kann, welche effektiv den bei diesem Prozess entstehenden amorphen Kohlenstoffanteil reduzieren.^[129]

Neben Ethanol als Eduktquelle ist auch das verwendete Substrat ausschlaggebend für die Ergebnisse. So kann durch die Verwendung einer Zeolith-Katalysator-Kombination bestehend aus Eisen und Kobalt die Durchmessergrößenverteilung der entstehenden SWNTs maßgeblich beeinflusst werden.^[130] Auf lithographisch modifizierten Siliziumträgern haben sich hingegen als Katalysator Kobalt und Rhodium bewährt, womit sogenannte freihängende SWNTs synthetisiert werden können. Diese zum Teil substratunbeeinflussten Kohlenstoffnanoröhren ermöglichen eine eingehendere Untersuchung ihrer intrinsischen Eigenschaften.^[131] Weiterhin kann durch Anpassung des Vakuums erreicht werden, dass der Wachstumsprozess zu vertikal aufgereihten Röhrenwäldern führt.^[132]

Nachteilig für alle CVD-Verfahren ist die selbst bei identischen Synthesekonditionen

hohe Variabilität der erhaltenen Ergebnisse, sodass nur Trends ermittelt werden können und diese auch für die jeweilig verwendete Apparatur zu überprüfen sind.^[133] Ziel war es daher an einer neu aufgebauten CVD-Apparatur (siehe Kapitel 3.7) die optimalen Syntheseparameter zur Herstellung von Proben mit einer hohen (6,5)-SWNT-Konzentration und einem möglichst geringen amorphen Kohlenstoffanteil zu bestimmen. Hierbei standen als veränderbare Parameter die Temperatur, der Druck und der Eduktfluss zur Verfügung.

4.5.1 Temperaturabhängigkeit

In Abbildung 66 sind die Absorptionsspektren der einzelnen Ruß-SWNT-Proben nach dem Synthesevorgang bei unterschiedlichen Temperaturen T , einem konstanten Druck $p = 9$ mbar und einer konstanten Ethanol-Durchflussmenge $\Phi = 780$ mg/min dargestellt.

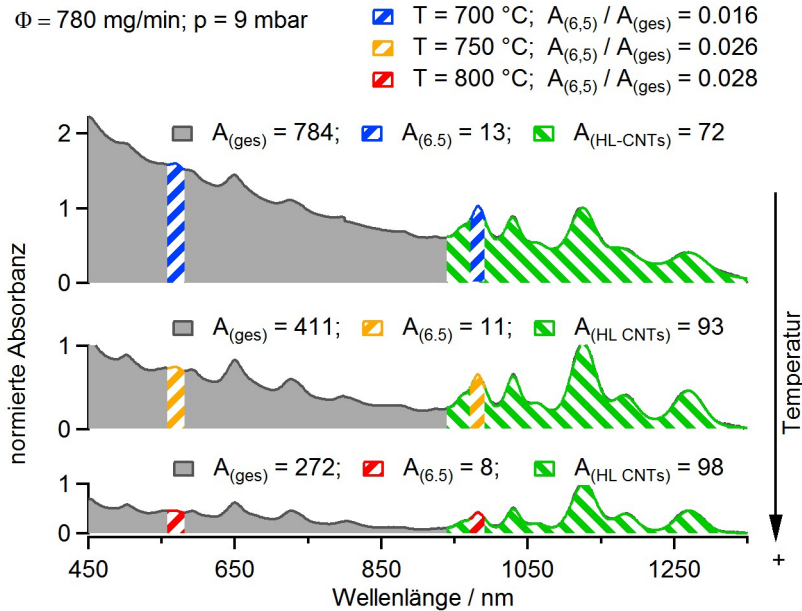


Abbildung 66: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die SWNT-Synthese nach der ACCVD-Methode. Für die Bestimmung der Flächen $A_{(6,5)}$ und $A_{(hl\ CNTs)}$ werden die Signale im jeweiligen Wellenlängenbereich λ an eine Gaußsche Ausgleichskurve angepasst. Für die Ermittlung von $A_{(halbleitende\ CNTs)}$ werden nur die Signale der S1-Übergänge herangezogen. $A_{(ges)}$ entspricht der Fläche von $\lambda = 450$ nm – 1350 nm.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren ergibt, dass bei einer Reduzierung der Temperatur $T = 800$ °C \rightarrow $T = 700$ °C sowohl die Signalintensität, die den (6,5)-SWNTs

zugeordnet werden kann, als auch der Gesamthintergrund $A_{(\text{ges})}$ zunimmt. Daraus ergibt sich das höchste $A_{(6,5)} / A_{(\text{ges})}$ -Verhältnis = 0.028 für $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$. Entgegen diesem Trend des (6,5)-SWNT-Wachstums lässt sich aus Abbildung 66 auch entnehmen, dass bei $T = 700\text{ }^\circ\text{C} \longrightarrow T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ der Anteil an halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren $A_{(\text{HL CNTs})}$ zunimmt.

Ursache für die erhöhte Hintergrundintensität $A_{(\text{ges})}$ bei niedrigen Temperaturen ist zum einen der Zuwachs an amorphem Kohlenstoff und zum anderen die verstärkte Bildung metallischer CNTs. Der amorphe Kohlenstoffanteil ist dabei das Ergebnis einer unvollständigen Umsetzung der Produkte aus dem Crack-Verfahren des Ethanol zu Kohlenstoffnanoröhren (siehe Abbildung 66). Diese nicht abreagierten Zwischenprodukte der CNT-Synthese lagern sich dann in Form von amorphem Kohlenstoff an die Probe ab.^[133] Der Zuwachs an metallischen CNTs spiegelt sich in einem typischen Absorptionsanstieg, der Breit-Wigner-Fano-Bande, im Wellenlängenbereich von 450 nm - 850 nm wider.^[86]

Aufgrund der Beobachtung unterschiedlicher Wachstumsabhängigkeiten der (6,5)-SWNT relativ zu den übrigen halbleitenden SWNT-Chiralitäten wird zur Erklärung dieses Zusammenhangs nun exemplarisch das Verhältnis der Absorptionsintensitäten der (6,5)-SWNT und der (7,5)-SWNT ($A_{(6,5)} / A_{(7,5)}$) näher analysiert (siehe Abbildung 67). Hieraus kann abgeleitet werden, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur eine Bildung der (7,5)-SWNT im Vergleich zu der (6,5)- begünstigt. In Anbetracht der bei CNTs vorliegenden indirekten Proportionalität zwischen Durchmesser und Bandlücke entspricht damit die Konzentrationszunahme der zur (6,5)-rotverschobenen (7,5)-Chiralität einem generell bevorzugten Wachstum größerer Durchmesser bei zunehmender Temperatur. Hierzu muss zwar angemerkt werden, dass die soeben beschriebene Erklärung auch eine Folge einer einsetzenden Pyrolyse der SWNTs bei erhöhten Temperaturen sein kann, weil die stärkere Krümmung kleinerer Durchmesser eine gesteigerte Reaktivität verursacht und diese somit primär zerstört werden.^[134] Dem gegenüber steht jedoch die Beobachtung, dass die Verhältnisse $A_{(6,5)} / A_{(\text{ges})}$ bei 750 °C und 800 °C nahezu identisch sind (siehe Abbildung 66). Daher kann davon ausgegangen werden, dass nicht die selektive Pyrolyse der

Kohlenstoffnanoröhren, sondern die verbesserten Wachstumsbedingung für größere Durchmesser das (6,5)- zu (7,5)-Chiralitätsverhältnis beeinflusst.

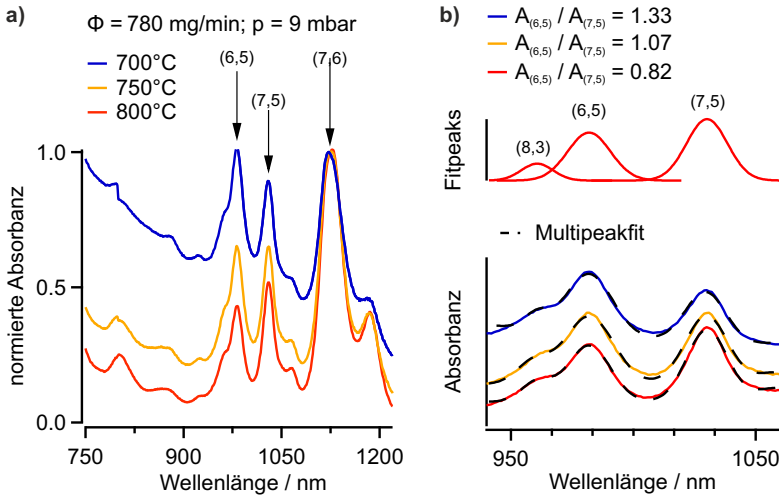


Abbildung 67: Temperatureinfluss auf das Wachstumsverhalten verschiedener CNT-Chiralitäten. a) Der Hintergrundanstieg durch die Bildung des amorphen Kohlenstoffs und metallischer Röhren bei Temperaturreduzierung. b) Das $A_{(6,5)} / A_{(7,5)}$ -Verhältnis errechnet sich aus dem Quotienten der jeweiligen Flächen, die über eine Anpassung der Signale im Wellenlängenbereich von 950 nm - 1050 nm an Gaußsche Kurven erhalten werden.

Zusammenfassend zeigt die temperaturabhängige Versuchsreihe, dass bei einer Prozesstemperatur von 700 °C die Bildung von (6,5)-SWNTs im Vergleich zu anderen halbleitenden Röhren präferentiell stattfindet. Zudem führt auch diese Einstellung zum höchsten Anteil an amorphem Kohlenstoff und metallischen CNTs. Weiterhin zeigt sich, dass eine Erhöhung der Temperatur einerseits zu einer Senkung sowohl des amorphen Kohlenstoffanteils als auch der metallischen CNTs führt und andererseits die Bildung von SWNTs mit größerem Durchmesser begünstigt. Ein Kompromiss für möglichst reine (6,5)-Proben ist daher eine Prozesstemperatur von 750 °C.

4.5.2 Durchflussabhängigkeit

In der nachfolgenden Messreihe wird der Effekt von unterschiedlichen Durchflussraten bei konstantem Druck ($p = 9 \text{ mbar}$) und konstanter Temperatur ($T = 750 \text{ °C}$) untersucht (siehe Abbildung 68).

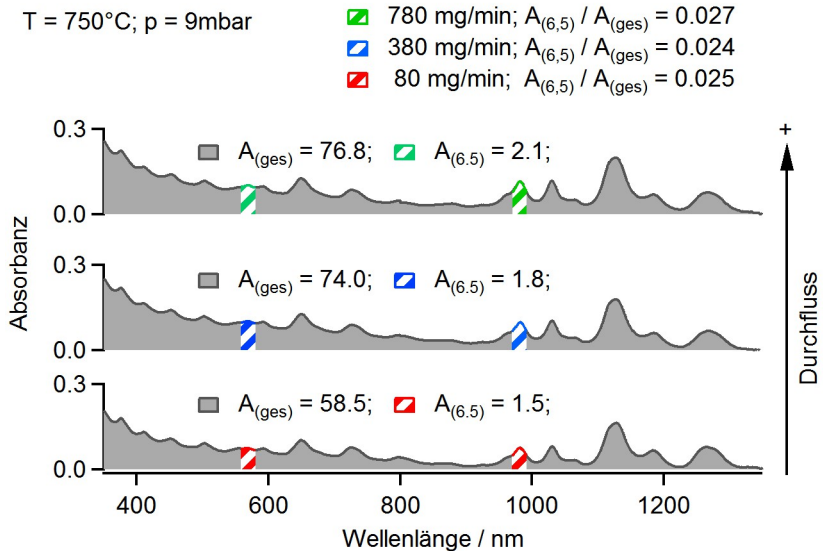


Abbildung 68: Einfluss des Ethanoldurchflusses auf die SWNT-Synthese nach der ACCVD-Methode. Die Zunahme sowohl des Hintergrundabsorptions- als auch des (6,5)-SWNT-Signals folgt aus einem gesteigerten Ethanoldurchfluss.

Die Analyse der einzelnen Absorptionsspektren ergibt, dass durch die gleichmäßigen Zunahmen des Hintergrundabsorptions- und des (6,5)-SWNT-Signals eine Erhöhung der Ethanoldurchflussmenge keine signifikanten Unterschiede zwischen den $A_{(6,5)} / A_{(ges)}$ -Verhältnissen verursacht.

Werden zudem die $A_{(6,5)} / A_{(7,5)}$ -Chiralitätsverhältnisse betrachtet, so ist eine Abnahme deren bei Reduzierung der Durchflussrate festzustellen (siehe Abbildung 69).

Damit werden die Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Messungen insofern bestätigt, als bei 750 °C bevorzugt kleinere Röhrendurchmesser ausgebildet werden, sodass durch höhere Durchflussraten der (6,5)-Anteil verstärkt zunimmt.

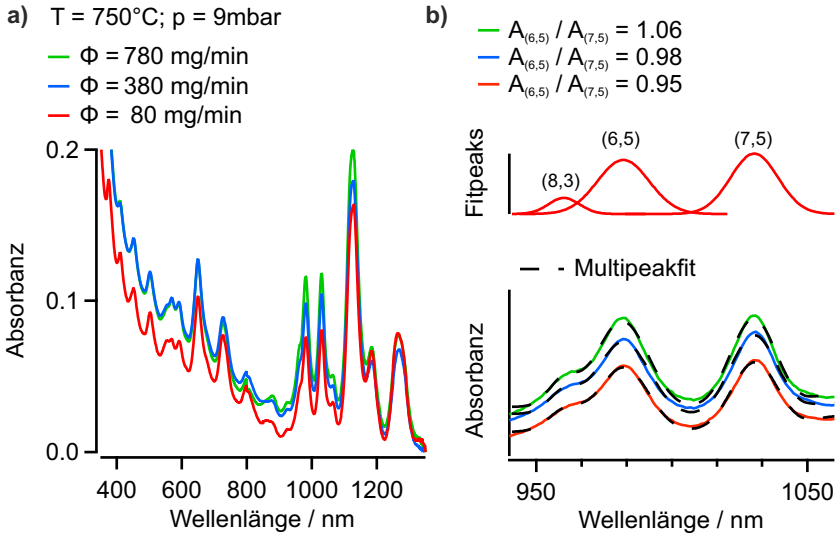


Abbildung 69: Einfluss des Ethanol­durchflusses auf die Bildung verschiedener CNT-Chiralitäten. a) Bei einer konstanten Temperatur von 750 °C und einem konstantem Druck von 9 mbar können durch Erhöhung des Ethanol­durchflusses die Proben selektiv an (6,5)-SWNTs angereichert werden. b) Eine Kurvenanpassung im dargestellten Wellenlängenbereich ermöglicht eine hintergrundkorrigierte Flächenbestimmung der einzelnen Chiralitäten.

4.5.3 Druckabhängigkeit

Abschließend wird die Abhängigkeit des Wachstums vom eingestellten Druck überprüft. Für diese Experimente wird daher der Durchfluss ($\phi = 80 \frac{\text{mg}}{\text{min}}$) und die Prozesstemperatur ($T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$) konstant gehalten.

$\Phi = 780 \text{ mg/min}; T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$

- ▣ $p=1 \text{ mbar}; A_{(6,5)} / A_{(\text{ges})} = 0.026$
- ▣ $p=9 \text{ mbar}; A_{(6,5)} / A_{(\text{ges})} = 0.025$
- ▣ $p=15 \text{ mbar}; A_{(6,5)} / A_{(\text{ges})} = 0.015$

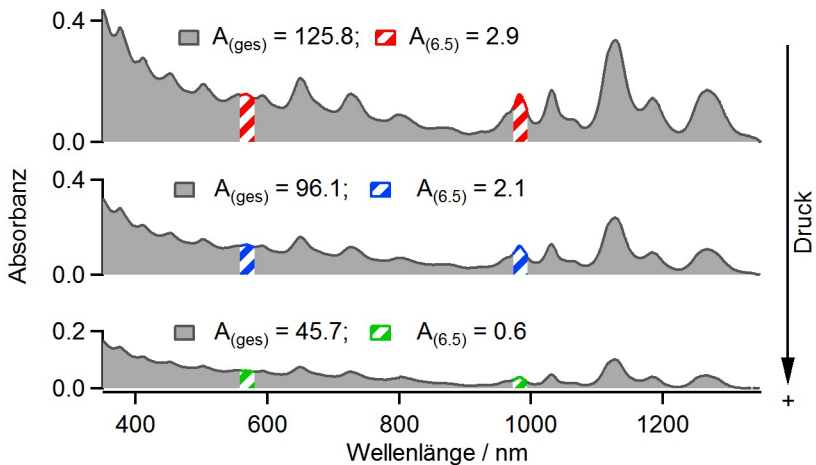


Abbildung 70: Druckabhängigkeit der SWNT-Synthese nach der ACCVD-Methode. Es zeigt sich, dass bei $p = 15 \text{ mbar}$ das Wachstum der CNTs stark eingeschränkt stattfindet und höchste Ausbeuten bei $p = 1 \text{ mbar}$ erreicht werden.

Ein Vergleich der Absorbanz der (6,5)-Chiralität zum Gesamthintergrund liefert nahezu identische Ergebnisse für 1 mbar und 9 mbar. Bei der Erhöhung des Drucks auf 15 mbar nimmt jedoch das Verhältnis signifikant ab (siehe Abbildung 70). Da weiterhin ein vergleichsweise kleines Hintergrundsignal zu beobachten ist, kann die

Veränderung von $A_{(6,5)} / A_{(ges)}$ nur durch eine Verschlechterung des Röhrenwachstums erklärt werden.

Eine mögliche Ursache für die Zunahme der Hintergrund- und Röhrenabsorbanz bei niedrigem Druck $p = 1$ mbar ist eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts beim Cracken von Ethanol auf die Produktseite. Die verstärkte Bildung von Ethan, Ethen und Methan führt zu einer Erhöhung der Konzentration an gebildeten SWNTs zum anderen aber auch zu einer Zunahme des amorphen Kohlenstoffanteils.^[135]

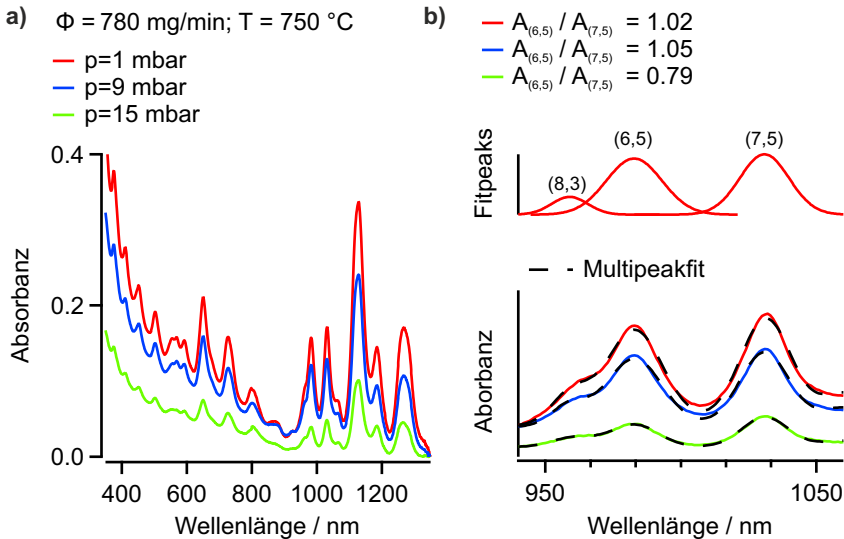


Abbildung 71: Verteilung der CNT-Chiralitäten bei unterschiedlichen Drücken während der Kohlenstoffnanoröhrensynthese. a) Der Vergleich der Chiralitätsverhältnisse ergibt eine leicht begünstigte Zunahme kleinerer Durchmesser bei einem Druck von 9 mbar. b) Die hintergrunderregte Flächen zur Berechnung des Verhältnisses werden durch eine Anpassung der Signale an Gaußsche Kurven im Wellenlängenbereich von 950nm - 1050 nm erhalten.

Auch für das Verhältnis $A_{(6,5)} / A_{(7,5)}$ lässt sich der signifikanteste Unterschied bei

15 mbar erkennen (siehe Abbildung 71). Eine leichte Bevorzugung der SWNT-Chiralitäten mit kleinem Durchmesser liegt bei einem Druck von 9 mbar vor, wobei dieser geringfügige Trend durch Wiederholung des Synthesevorgangs überprüft werden muss.

4.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Mit der Verwendung eines Eisen-Kobalt-Zeolith Katalysatorgemischs konnten nach Aufreinigung des erhaltenen Rohmaterials SWNT-Dispersionen mit einem hohen (6,5)-Chiralitätsanteil erhalten werden. Die allgemein beobachteten Trends für die Temperaturabhängigkeit waren, dass bei deren Anstieg Röhren mit größerem Durchmesser bevorzugt gebildet wurden bei einer gleichzeitigen Reduzierung des amorphen Kohlenstoffs. Für die Durchflussabhängigkeit war erwartungsgemäß lediglich eine Gesamtkonzentrationsänderung festzustellen. Entsprechend der eingestellten Druck- und Temperaturparameter konnte jedoch durch die Erhöhung des Durchflusses eine Verschiebung des Röhrenverhältnisses auf die gewünschte Chiralität erzielt werden. Abschließend konnte aus den druckabhängigen Messungen geschlossen werden, dass kleinere Drücke das Gleichgewicht des Crackens von Ethanol auf die Produktseite verschieben. Hierdurch stieg wiederum die Ausbeute an CNTs und amorphem Kohlenstoff. Zusammengefasst ergibt sich, dass für den CVD-Aufbau, wie er in dieser Arbeit erstellt wurde, die günstigsten Bedingungen zur Synthese von (6,5)-SWNTs bei $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi = 980 \text{ mg/min}$ und $p = 9 \text{ mbar}$ vorliegen.

In weiteren Experimenten sollte der Alterungsprozess des Katalysators im Bezug auf die absolute Ausbeute an CNTs untersucht werden. Außerdem sollten CNT-Synthesen mit Acetonitril (5 % vol.) versetztem Ethanol als Kohlenstoffquelle durchgeführt werden. Dieses Eduktgemisch begünstigt nach Thurakitseree *et al.* eine kleinere Durchmesserverteilung.^[136] Darüber hinaus sind auch Experimente mit Methanol als Kohlenstoffquelle denkbar, welche nach Chivsitthipapai *et al.* ebenfalls kleine CNT-Durchmesser ergeben und dabei auf die Verwendung eines Zeoliths verzichten, sodass eine mögliche Verunreinigungsquelle des Rohmaterials ausgeschlossen werden kann.^[137]

5. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde durch einzelmolekülspektroskopischer bzw. -mikroskopischer Methoden in Kombination mit einer mikrofluidischen Zelle unter Potenzialkontrolle die Elektrochemie von einzelnen einwandigen (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren untersucht. Hierfür wurde ein Nahinfrarot-Photolumineszenz-Mikroskop aufgebaut und eine speziell an die experimentellen Vorgaben angepasste elektrochemische Zelle entwickelt, insofern als drei Elektroden (Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode) in einen mikrofluidischen Chip integriert wurden. Darüber hinaus war für die Durchführung der Experimente unter Wasser- und Sauerstoffabschluss die Konstruktion eines Handschuhkastens notwendig, sowie eine allgemeine Vorbehandlung der Elektrolytlösungen zur Entfernung gelöster Gase und Wasserreste.

Ein weiteres Projekt umfasste den Aufbau einer chemischen Gasphasenabscheidungsapparatur zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren. Die hierbei durchgeführten Experimente erbrachten Klarheit über den Einfluss der Prozessparameter Druck, Temperatur und Durchflussrate an Edukten.

Aus den PL-Intensitätsänderungen bei Potenzialvariation konnten Reduktions- und Oxidationspotenziale ($E_{Red} = 0.15 \text{ V}$; $E_{Ox} = 1.34 \text{ V}$) einzelner (6,5)-SWNTs gegenüber einer Platin Referenzelektrode und einem daraus resultierenden Redoxpotenzial von $\Delta E_{RedOx} = 1.19 \text{ V}$ ermittelt werden. Durch diese einzelmolekülspektroskopische Methode konnte zum einen gewährleistet werden, dass nur dieser spezielle Chiralitätstyp untersucht wurde und zum anderen eine Verfälschung der Resultate durch einen Potenzialabfall wie er typischerweise in CNT-Filmen auftritt ausgeschlossen werden. Eine Kombination der PL-Daten mit der Ramanintensitätsabhängigkeit des (6,5)-SWNT-S2-Übergangs bei Potenzialvariation erlaubte eine genauere Analyse des Löschmechanismus der PL von Kohlenstoffnanoröhren. Mithilfe eines von Hertel *et al.* entwickelten diffusionslimitierten Stoßdesaktivierungsmodells konnte eine invers-quadratische Proportionalität zwischen der (6,5)-SWNT-Emission und den spannungsinduzierten Ladungsträgern ausgemacht werden. Auf Grundlage dieses Ergebnisses folgt, dass die über Photolumineszenzänderungen ermittelten Reduktions-

und Oxidationswerte nicht mit den Bandkanten der CNTs übereinstimmen müssen, und dass für deren Bestimmung vielmehr auf Raman- bzw. Absorptionsspektroskopische Techniken zurückgegriffen werden muss.

Die einzelmolekülspektroskopische Herangehensweise ermöglichte ferner eine statistische Analyse der Verteilung der Reduktions- und Oxidationspotenziale im Vergleich zu den jeweiligen Erwartungswerten. Hierdurch konnte eine Einteilung der Modifikationseinflüsse auf das SWNT-Redoxverhalten in zwei Grenzfälle erfolgen. Es wurde angenommen, dass diese als "Dispergiermitteleffekte" und "CNT-Strukturdefekte" bezeichneten Auswirkungen entweder das Resultat einer heterodispersen Verteilung an DOC auf der CNT-Oberfläche oder eine Folge von Defekten in der CNT-Gitterstruktur waren. In diesem Zusammenhang ergab sich aus der interpartikulären Analyse der Reduktions- und Oxidationswerte eine Korrelation, die einem dominierenden Einfluss der "CNT-Strukturdefekte" zugeordnet werden konnte. Dieser Beobachtung entgegengesetzt konnten aber auch über Untersuchungen der Redoxpotenziale innerhalb einer (6,5)-SWNT lokale Bereiche ausgemacht werden, die eine signifikante Abhängigkeit von "Dispergiermitteleffekte" aufwiesen.

Abgesehen von diesen Einflüssen auf den Emissionsverlauf wurde auch eine Betrachtung der Breite des spannungsgesteuerten Emissionsabfall durchgeführt. Daraus konnte ermittelt werden, dass diese Ausdehnung eine Konsequenz aus der PL-Löschungseffizienz der Ladungsträger ist und, dass bei einer Verteilung von 0.32 Löschzentren pro Nanometer eine vollständige Abnahme der Photolumineszenzintensität induziert wird.

Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Arbeit das redoxchemische Verhalten individueller (6,5)-SWNTs in Wechselwirkung mit Ferrocenmolekülen untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse ließen annehmen, dass die sich ausbildende Verbindung nicht-kovalenter Natur ist. Zwei verschiedene Gründe führten zu dieser Erkenntnis: einerseits ließen sich die Ferrocenmoleküle von der CNT-Oberfläche durch ein Durchspülen des mikrofluidischen Kanals mit einer reinen DMF-Lösung entfernen und andererseits war keine dauerhafte Emissionsminderung durch die Ausbildung kovalenter Bindungen zu beobachten. Aus der potenzialabhängigen PL wurde zudem

ein Elektronentransfer der Ferrocenmoleküle in die optisch generierten Löcher des CNT-Valenzbandes festgestellt und über eine anregungsintensitätsabhängige Messung die Zunahme dieses Ladungstransfers bei steigendem Photonenfluss nachgewiesen.

Hinsichtlich der Anwendung von Kohlenstoffnanoröhren zur Elektrolyse bzw. Photolyse von Wasser wurde auch die Redoxchemie von (6,5)-SWNTs in diesem Solvens untersucht. Bezüglich der Emissionsintensität konnte gezeigt werden, dass diese im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln reduziert vorliegt. Außerdem wurde eine irreversible Reaktion nach anodischer Polarisation über eine dauerhafte Löschung der PL beobachtet. Die Bestimmung der hierfür notwendigen Reaktionsumstände erbrachte, dass Wasser, Exzitonen (erzeugt durch optische Anregung) und spannungsinduzierte Löcher im Valenzband zur Bildung einer [SWNT(Q)]-Spezies führen, welche die irreversible Minderung der CNT-Emission verursacht. Darüber hinaus konnte die Reaktionsgeschwindigkeit über eine Kinetik pseudo-nullter-Ordnung beschrieben werden, unter der Voraussetzung, dass die soeben genannten Parameter konstant verblieben. Desweiteren zeigte sich in einer ferrocenhaltigen Lösung, dass der Löscheffekt der [SWNT(Q)]-Spezies im anodischen Potenzialbereich teilweise reduziert wird. Es wurde angenommen, dass diese Beobachtung auf eine Oxidation der Löschzentren durch die Fc^+ -Kationen gründet.

Mit Hilfe der CVD-Apparatur gelang es Kohlenstoffnanoröhren zu synthetisieren, wobei Ethanol als Kohlenstoffquelle und ein Eisen-Kobalt-Zeolith-Gemenge als Katalysator diente. Die Analyse der verschiedenen Prozessparameter zeigte, dass bei $T = 750\text{ °C}$ das beste Verteilungsverhältnis zwischen den gewünschten (6,5)-SWNTs und anderen CNT-Chiralitäten bzw. dem amorphen Kohlenstoff vorliegt. Hierfür war, dass bei $T < 750\text{ °C}$ die Verbrennung unerwünschter amorpher Kohlenstoffreste nur geringfügig stattfindet, und dass bei $T > 750\text{ °C}$ die Bildung anderer Chiralitäten mit größerem Durchmesser als die (6,5)-SWNT bevorzugt wurde. Die Variation der Durchflussrate hingegen wirkte sich nur in einer absoluten Zunahme aller Chiralitäten aus. Die Steigerung des (6,5)-SWNT-Anteils für höhere Durchflüsse gelang trotzdem durch die geschickte Auswahl geeigneter Druck- und Temperaturwerte. Die Experimente zur Untersuchung der Druckabhängigkeit wiesen auf eine Relation

mit dem Gesetz von Le Chatelier hin, insofern als bei einer Druckverringerung eine Verschiebung der Ethanol-Crackreaktion auf Produktseite stattfand. In diesem Zusammenhang wurde angenommen, dass die damit verstärkt gebildeten Moleküle Ethan, Ethen und Methan den CNT-Anteil zwar erhöhen, jedoch auch eine Steigerung der amorphen Kohlenstoffkonzentration verursachen. Dementsprechend ergab ein Druck von $p = 9$ mbar das beste (6,5)-SWNT zu dem amorphen Kohlenstoffverhältnis.

Anhand der Arbeiten in dieser Dissertation sind neue Erkenntnisse zwischen der PL-Sensitivität von (6,5)-SWNTs und deren Ladungszustand erhalten worden. Insbesondere die genaue Bestimmung der Korrelation zwischen der Photolumineszenz und den induzierten Ladungsträgern ermöglicht einen gezielteren Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren – so zum Beispiel im Bereich der Sensorik. In diesem Zusammenhang zeigen auch die interpartikulären Analysen der Redoxpotenzialverteilung die genauen Auswirkungen vom Lösungsmittel und der Defektdichte auf die elektronische Struktur der CNTs auf. Darüber hinaus kann aus der Ursachenbestimmung für die Varianz der literaturbekannten Reduktions- bzw. Oxidationspotenziale fortan die geeignete spektroskopische Methode zur Evaluierung der Position von Leitungs- und Valenzband in Kohlenstoffnanoröhren besser eingegrenzt werden. Die spektroelektrochemischen Analysen von (6,5)-SWNTs im Lösungsmittel Wasser und speziell die Bestimmung der Kinetik für die auftretende Reaktion liefern einen tieferen Einblick in die Wechselwirkung (6,5)-SWNT- H_2O . Diese Ergebnisse sind insbesondere bei der Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren als Elektrodenmaterial für die photolytische bzw. elektrolytische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff von Bedeutung. Neben der Untersuchung der SWNT-Wasser Interaktion unter andoischer und optischer Anregung, die zu einer kovalenten Bindung führte, wurde mit Hilfe der (6,5)-SWNT-Ferrocen Wechselwirkung ein Beispiel für eine nichtkovalente Redoxreaktion dargestellt, womit ein Vergleich dieser beiden Spezies und ihrer unterschiedlichen Auswirkungen auf die elektronische Struktur aufgezeigt werden konnte.

6. Summary

In the present study the electrochemistry of individual (6,5)-single wall carbon nanotubes was investigated using a combination of electrochemical methods and single molecule fluorescence spectroscopy and microscopy. For this purpose a near infrared photoluminescence microscope was built and an electrochemical cell incorporated into a microfluidic chip was designed. To exclude oxygen and water during the experiments a glove box was constructed and for the electrolyte solutions a general preparation routine was executed, which included a degassing and drying of the solvent.

A further project of this thesis was the design of a chemical vapor deposition apparatus to synthesize carbon nanotubes. The experiments provided clarity on the influence of process parameters such as pressure, temperature and flow rate of the reactants.

The emission changes due to potential variation allowed for the determination of the reduction $E_{Red} = 0.15$ V and oxidation potential $E_{Ox} = 1.34$ V of individual (6,5)-SWNTs with reference to a platinum electrode. Accordingly a total redoxpotential of $\Delta E_{RedOx} = 1.19$ V was obtained. The single molecule spectroscopic approach ensured further that only one specific CNT-chirality was investigated and that no potential drop like in CNT-films occurred. The combination of the PL data and Raman intensity dependencies of the (6,5)-SWNT-S2-transition at potential changes allowed to define the quenching mechanism of the CNT emission. With the use of a diffusion limited contact quenching model from Hertel *et al.* an inverse square proportionality between the (6,5)-SWNT emission and the charge carrier density was shown. Therefore it was concluded that the reduction and oxidation values obtained by emission changes do not correspond to the bandedges of the CNTs and that a determination of the bandgap should be done through absorption or Raman spectroscopy.

The interparticle analysis of the (6,5)-SWNT reduction and oxidation potential showed an absolute potential variation with respect to the reference values. The influences for this changes were classified into two cases: the so called “dispersing agent ef-

fects” and the “CNT structure defects”. It was assumed that these were a result of unequal distributed dispersing agents on the CNT surface or defects in the CNT lattice structure. Further, the interparticle determined correlation between reduction and oxidation values was attributed to the “CNT structure defects” and was therefore assumed to exercise the most dominant influence. Conversely, after the investigations of the intraparticle redox potentials, local areas were identified with a dependence to “dispersing agent effects”.

In addition the width of the emission decrease as a result of the oxidation or reduction process of the (6,5)-SWNT was analysed. This investigation led to the conclusion that the charge carriers quenching efficiency mainly contributes to the overall width. Beyond that the data indicated that a distribution of 0.32 quenching centers per nanometer is needed for the total quenching of the photoluminescence.

In addition to the redox chemistry analysis of pristine (6,5)-SWNTs, the investigation of the dependency in presence of ferrocene molecules showed that the interaction of the herein forming complex is of non-covalent type. This conclusion was based on two facts: on the one hand, the ferrocene molecules desorbed from the CNT surface when the solvent in the microfluidic channel was exchanged with a pure dimethylformamide solution and on the other hand, no permanent decrease in emission intensity due to covalent bond forming was observed. The potential-dependent PL behavior allowed for the assumption of a charge transfer from the adsorbed ferrocene molecules into the optically generated holes in the CNT. Furthermore the experimental data allowed to assume that this charge transfer increases with higher photon flux.

With regard to applications with carbon nanotubes for electrolysis and photolysis of water, the redox chemistry of (6,5)-SWNTs was investigated in this solvent. With respect to the emission intensity in the organic electrolyte, two effects could be identified which were firstly the overall decrease of the PL, and secondly an irreversible reaction during anodic polarization, which manifested itself by a permanent quenching of the photoluminescence. The reaction conditions were determined with the result that water, optical generated electron-hole pairs and potential induced holes in the valence band formed a [SWNT(Q)] species, which caused the irreversible reduction of the

CNT emission. Moreover, the evaluated reaction rate followed pseudo-zero-order kinetics, provided that the just mentioned parameters were constant. The investigation of this [SWNT(Q)] species in a ferrocene solution showed that the quenching effect of these defects was reduced for anodic polarisation by assuming an oxidation of the [SWNT(Q)] species by the Fc^+ cations.

The CVD apparatus enabled to synthesize carbon nanotubes. Ethanol was used as the carbon source and a mixture of iron and cobalt mixed with a zeolite worked as catalyst. The analysis of the various process parameters showed that the best distribution ratio between the desired (6,5)-SWNTs and other CNT chiralities or amorphous carbon were obtained for $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$. It was assumed that this behavior is due to the fact that at $T < 750\text{ }^\circ\text{C}$ burning processes of unwanted amorphous carbon residues only slightly occurred, and that at $T > 750\text{ }^\circ\text{C}$ the growth mechanism favoured chiralities with larger diameter. By varying the flow rate, only an absolute increase of all chiralities was observed. In this context it should be noted that nevertheless the chirality distribution can be improved to higher yields of (6,5)-SWNTs, by an adaptation of the pressure and temperature during synthesis. The experiments which investigated the impact of reaction pressure changes, indicated a relation in accordance to Le Chatelier law. Therefore lower pressure moved the equilibrium towards product formation of the ethanol-cracking reaction, which increased the molecule concentration of ethane, ethylene and methane and the overall CNT yield. However, this caused also an increment of the absolute amorphous carbon concentration. According to that, it was found that a pressure of $p = 9\text{ mbar}$ yielded the best (6,5)-SWNT to amorphous carbon ratio.

The experiments performed in this thesis allowed to gain new insights about the sensitivity of the emission of (6,5)-SWNTs due to charging. Especially the determination of the correlation between the photoluminescence and charging level of the CNTs will allow for a more selective use of carbon nanotubes – for example in sensors. In this context the analysis of the interparticle redoxpotential distribution showed precisely the effects of solvent and defect densities on the electronic structure of CNTs. Further the reasons for different values of the reduction and oxidation

6. Summary

potential, which are found in literature were explained. For the future this information will allow a better selection of the spectroscopic method to determine the band edges of carbon nanotubes. The spectroelectrochemical analysis of the (6,5)-SWNTs in the solvent water and especially the determination of the kinetics for the observed irreversible reaction gave insight in the interaction between water molecules and carbon nanotubes. These results are particularly important, when carbon nanotubes are used as electrode material. For example in the electrochemical and photolytic generation of hydrogen and oxygen of water. Besides the covalent bond forming reaction of (6,5)-SWNTs in water under anodic potential and optical excitation, the non-covalent bonding reaction between ferrocene molecules and SWNTs was shown and analysed. The different impact of these two interaction on the electronic structure could then be demonstrated and explained.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Bildung und Forschung, nano.DE-Report 2009. http://www.bmbf.de/pub/nanode_report_2009.pdf (Abgerufen am 27.10.2014).
- [2] Bundesministerium für Bildung und Forschung, nano.DE-Report 2013. http://www.bmbf.de/pub/nano.DE-Report_2013_bf.pdf (Abgerufen am 27.10.2014).
- [3] Fraunhofer Institut, Nanotechnology in the sectors of solar energy and energy storage. http://www.iec.ch/about/brochures/pdf/technology/IEC_TR_Nanotechnology_LR.pdf (Abgerufen am 26.10.2014).
- [4] Bundesverband Solarwirtschaft e. V., Bund verstärkt Förderung für Photovoltaik-Forschung. http://www.solarwirtschaft.de/fileadmin/media/pdf/bsw_pm_innoalli_2punkt0.pdf (Abgerufen am 27.10.2014).
- [5] Y. Zhang, N. Stokes, B. Jia, S. Fan, M. Gu, *Scientific Reports* **2014**, 4.
- [6] M. G. A. H. V. W. Leif Brand, Kohlenstoff-Nanoröhren: Potenziale einer neuen Materialklasse für Deutschland. https://www.vdi.de/fileadmin/vdi_de/redakteur/dps_bilder/TZ/2009/CNT_Technologiekanalyse_Band_79.pdf (Abgerufen am 27.10.2014).
- [7] P. G. Collins, P. Avouris, *Scientific American* **2000**, 283(6), 62–69.
- [8] C. Dekker, *Physics Today* **1999**, 52(5), 22.
- [9] Ensinger GmbH, Elektrisch leitfähige Compounds in Verbindung mit Kohlenstoffnanoröhren. <http://www.ensinger-online.com/de/produkte/compounds/produktgruppen/elektrisch-leitfaehige-compounds-kunststoffe/elc-produkte/> (Abgerufen am 13.10.2014).

- [10] Liz Kalaugher, Kohlenstoffnanoröhren im Profiradsport.
<http://nanotechweb.org/cws/article/tech/22597> (*Abgerufen am 10.10.2014*).
- [11] NanoMarkets, Alternativen für ITO.
http://nanomarkets.net/articles/article/a_better_case_for_alternatives_to_ito_in_2012_and_beyond (*Abgerufen am 10.10.2014*).
- [12] F. P. Castronovo, H. N. Wagner, *British Journal of Experimental Pathology* **1971**, 52(5), 543–559.
- [13] A. Schindler, „ITO Replacements: Carbon Nanotubes“ in *Handbook of Visual Display Technology* (Hrsg.: J. Chen, W. Cranton, M. Fihn), Springer Berlin Heidelberg, **2012**, S. 795–808.
- [14] M. Pimenta, A. Marucci, S. Empedocles, M. Bawendi, E. Hanlon, A. Rao, P. Eklund, R. Smalley, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical Review B* **1998**, 58(24), R16016–R16019.
- [15] J. Hwang, H. Gommans, A. Ugawa, H. Tashiro, R. Haggenueller, K. Winey, J. Fischer, D. Tanner, A. Rinzler, *Physical Review B* **2000**, 62(20), R13310–R13313.
- [16] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical Review B* **2000**, 61(4), 2981–2990.
- [17] J. Mintmire, C. White, *Physical Review Letters* **1998**, 81(12), 2506–2509.
- [18] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Science (New York, N.Y.)* **2005**, 308(5723), 838–841.
- [19] M. E. Itkis, S. Niyogi, M. E. Meng, M. A. Hamon, H. Hu, R. C. Haddon, *Nano Letters* **2002**, 2(2), 155–159.
- [20] O. Frank, L. Kavan, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Dunsch, *physica status solidi (b)* **2008**, 245(10), 2239–2242.

- [21] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, *Diamond and Related Materials* **2009**, 18(5-8), 972–974.
- [22] Y. Tanaka, Y. Hirana, Y. Niidome, K. Kato, S. Saito, N. Nakashima, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48(41), 7655–7659.
- [23] F. F. Bergler, F. Schöppler, F. K. Brunecker, M. Hailman, T. Hertel, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117(25), 13318–13323.
- [24] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chemical Physics Letters* **2002**, 360(3-4), 229–234.
- [25] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., W. de Gruyter, Berlin and New York, **2004**.
- [26] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Aufl., Oldenbourg, München, **2006**.
- [27] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [28] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [29] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2001**.
- [30] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *Journal of Applied Physics* **1998**, 83(5), 2631.
- [31] H. Gerischer, *Physical Chemistry* **1970**, (9A), 463–542.
- [32] F. Lohmann, *Zeitschrift fuer Naturforschung A* **1967**, (22), 843–844.
- [33] H. Helmholtz, *Annalen der Physik und Chemie* **1879**, 243(7), 337–382.
- [34] M. Gouy, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1910**, 9(1), 457–468.
- [35] D. L. Chapman, *Philosophical Magazine Series 6* **1913**, 25(148), 475–481.

- [36] O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1924**, 30(21-22), 508–516.
- [37] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry, 1st Edition*, Wiley-VCH, **2000**.
- [38] T. J. Bruno, P. D. N. Svoronos, *Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis*, 3. Aufl., CRC Press, Boca Raton and Fla, **2011**.
- [39] A. J. Bard, M. Stratmann, S. Licht, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim and Cambridge, **2002**.
- [40] H. Gerischer, *Electrochimica Acta* **1990**, 35(11-12), 1677–1699.
- [41] M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414(6861), 338–344.
- [42] R. Memming, G. Schwandt, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1967**, 6(10), 851–861.
- [43] H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Ouchi, K. Seki, *Physica Status Solidi (a)* **2004**, 201(6), 1075–1094.
- [44] A. Natarajan, G. Oskam, P. C. Searson, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102(40), 7793–7799.
- [45] A. J. Bard, A. B. Bocarsly, F. R. F. Fan, E. G. Walton, M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102(11), 3671–3677.
- [46] R. d. van Krol, M. Grätzel, *Photoelectrochemical hydrogen production*, Bd. 102 von *Electronic Materials: Science & Technology*, Springer, New York, **2012**.
- [47] R. K. Willardson, *Semiconductors and Semimetals*, Acad. Press, San Diego [u.a.], **1983**.
- [48] A. J. Nozik, R. Memming, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100(31), 13061–13078.
- [49] S. Rosenblatt, Y. Yaish, J. Park, J. Gore, V. Sazonova, P. L. McEuen, *Nano Letters* **2002**, 2(8), 869–872.

- [50] S. Ilani, L. A. K. Donev, M. Kindermann, P. L. McEuen, *Nature Physics* **2006**, 2(10), 687–691.
- [51] I. Heller, J. Kong, K. A. Williams, C. Dekker, S. G. Lemay, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128(22), 7353–7359.
- [52] I. Heller, J. Kong, H. A. Heering, K. A. Williams, S. G. Lemay, C. Dekker, *Nano Lett.* **2005**, 5(1), 137–142.
- [53] J. Dai, J. Li, H. Zeng, X. Cui, *Applied Physics Letters* **2009**, 94(9), 093114.
- [54] R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Nano Letters* **2003**, 3(9), 1235–1238.
- [55] Krishnan Rajeshwar, „Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry“ in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**.
- [56] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, **1998**.
- [57] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* **2002**, 298(5602), 2361–2366.
- [58] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92(25), 257402.
- [59] J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129(26), 8058–8059.
- [60] J. Lefebvre, P. Finnie, Y. Homma, *Physical Review B* **2004**, 70(4).
- [61] C. Gerthsen, D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer-Lehrbuch, 23. Aufl., Springer, Berlin [u.a.], **2006**.
- [62] Thomas Stocker, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität, **2012**.
- [63] K. Fischer, *Angewandte Chemie* **1935**, 48(26), 394–396.
- [64] K. Schöffski, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 34(3), 170–175.
- [65] F. Scholz, *Electroanalytical Methods*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin and Heidelberg, **2010**.

- [66] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam and Boston, **2007**.
- [67] P. A. Gale, J. W. Steed, *Supramolecular chemistry*, Wiley, Chichester and West Sussex, **2012**.
- [68] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chemical Reviews* **1996**, 96(2), 877–910.
- [69] P. M. Lewis, Dissertation, Univ. of Arkansas, **2008**.
- [70] J.-B. Raoof, R. Ojani, A. Kiani, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 515(1-2), 45–51.
- [71] M. S. Arnold, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nano Letters* **2005**, 5(4), 713–718.
- [72] J. H. Bang, K. S. Suslick, *Advanced Materials* **2010**, 22(10), 1039–1059.
- [73] K. Lu, R. Lago, Y. Chen, M. Green, P. Harris, S. Tsang, *Carbon* **1996**, 34(6), 814–816.
- [74] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58(1), 719–747.
- [75] S. Abe, *Journal of the Physical Society of Japan* **1989**, 58(1), 62–65.
- [76] P. C. Eklund, A. M. Rao, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* **1997**, 388(6639), 257–259.
- [77] S. Kazaoui, N. Minami, R. Jacquemin, H. Kataura, Y. Achiba, *Physical Review B* **1999**, 60(19), 13339–13342.
- [78] P. Petit, C. Mathis, C. Journet, P. Bernier, *Chemical Physics Letters* **1999**, 305(5-6), 370–374.
- [79] L. Kavan, P. Rapta, L. Dunsch, *Chemical Physics Letters* **2000**, 328(4-6), 363–368.
- [80] L. Kavan, P. Rapta, L. Dunsch, M. J. Bronikowski, P. Willis, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105(44), 10764–10771.

- [81] F. Dragin, A. Pénicaud, M. Iurlo, M. Marcaccio, F. Paolucci, E. Anglaret, R. Martel, *ACS Nano* **2011**, 5(12), 9892–9897.
- [82] S. M. Kim, K. K. Kim, D. L. Duong, Y. Hirana, Y. Tanaka, Y. Niidome, N. Nakashima, J. Kong, Y. H. Lee, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116(9), 5444–5449.
- [83] S. Schäfer, N. M. B. Cogan, T. D. Krauss, *Nano Letters* **2014**, 3138–3144.
- [84] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **1998**, 391(6662), 59–62.
- [85] G. Dukovic, F. Wang, D. Song, M. Y. Sfeir, T. F. Heinz, L. E. Brus, *Nano Letters* **2005**, 5(11), 2314–2318.
- [86] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synthetic Metals* **1999**, 103(1-3), 2555–2558.
- [87] C. D. tSpataru, F. Léonard, *Physical Review Letters* **2010**, 104(17).
- [88] T. Hertel, R. Walkup, P. Avouris, *Physical Review B* **1998**, 58(20), 13870–13873.
- [89] J. G. Duque, M. Pasquali, L. Cognet, B. Lounis, *ACS Nano* **2009**, 3(8), 2153–2156.
- [90] Y. Hui, R. D. Webster, *Analytical Chemistry* **2011**, 83(3), 976–981.
- [91] T. K. Cherukuri, D. A. Tsyboulski, R. B. Weisman, *ACS Nano* **2012**, 6(1), 843–850.
- [92] D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, S. M. Bachilo, L. Cognet, R. B. Weisman, *Nano Letters* **2007**, 7(10), 3080–3085.
- [93] M. J. O’Connell, E. E. Eibergen, S. K. Doorn, *Nature Materials* **2005**, 4(5), 412–418.
- [94] V. Perebeinos, P. Avouris, *Physical Review Letters* **2008**, 101(5).

- [95] Y. Hirana, Y. Tanaka, Y. Niidome, N. Nakashima, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132(37), 13072–13077.
- [96] S. Morita, A. A. Zakhidov, K. Yoshino, *Solid State Communications* **1992**, 82(4), 249–252.
- [97] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, J. Crochet, *ACS Nano* **2010**, 4(12), 7161–7168.
- [98] A. Hickling, *Transactions of the Faraday Society* **1937**, 33, 1540.
- [99] A. Hadjadj, P. R. Cabarrocas, B. Equer, *Philosophical Magazine Part B* **2000**, 80(7), 1317–1326.
- [100] V. Stevanović, S. Lany, D. S. Ginley, W. Tumas, A. Zunger, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16(8), 3706.
- [101] S. Chen, L.-W. Wang, *Chemistry of Materials* **2012**, 24(18), 3659–3666.
- [102] S. Lin, D. Blankschtein, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114(47), 15616–15625.
- [103] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Nature Physics* **2008**, 5(1), 54–58.
- [104] C. Georgi, M. Böhmeler, H. Qian, L. Novotny, A. Hartschuh, *physica status solidi (b)* **2009**, 246(11-12), 2683–2688.
- [105] K. B. Art Kay, Eigenrauschen in Operationsverstärkerschaltungen.
<http://files.vogel.de/vogelonline/vogelonline/files/434.pdf>
 f (Abgerufen am 21.10.2014).
- [106] HAMEG Instruments GmbH, Fachartikel - Was ist Rauschen?. [http://www.hameg.com/articles.0.html?&no_cache=1&L=1&tx_hmdownloads_pi1\[mode\]=download&tx_hmdownloads_pi1\[uid\]=2570](http://www.hameg.com/articles.0.html?&no_cache=1&L=1&tx_hmdownloads_pi1[mode]=download&tx_hmdownloads_pi1[uid]=2570) (Abgerufen am 21.10.2014).
- [107] J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper, H. Zandbergen, *Chemical Physics Letters* **1994**, 221(1-2), 53–58.

- [108] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, S. Webster, R. Czerw, D. L. Carroll, S. M. C. Vieira, P. R. Birkett, C. A. Rego, *Applied Physics Letters* **2002**, *81*(14), 2647.
- [109] W. Zhou, J. Vavro, N. Nemes, J. Fischer, F. Borondics, K. Kamarás, D. Tanner, *Physical Review B* **2005**, *71*(20).
- [110] Edwin S. Gould, *Inorganic reactions and structure*, Holt, Rinehart and Winston, New York, **1955**.
- [111] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*(9), 2854–2855.
- [112] Z. J. Karpinski, C. Nanjundiah, R. A. Osteryoung, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*(21), 3358–3364.
- [113] R. Sun, L. Wang, H. Yu, Z.-u. Abdin, Y. Chen, J. Huang, R. Tong, *Organometallics* **2014**, 140501160426007.
- [114] Y. Wang, X. He, K. Wang, X. Ni, J. Su, Z. Chen, *Biosensors and Bioelectronics* **2012**, *32*(1), 213–218.
- [115] H. Shiozawa, T. Pichler, C. Kramberger, A. Grüneis, M. Knupfer, B. Büchner, V. Zólyomi, J. Koltai, J. Kürti, D. Batchelor, H. Kataura, *Physical Review B* **2008**, *77*(15).
- [116] H. Shiozawa, T. Pichler, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, H. Kataura, *physica status solidi (b)* **2007**, *244*(11), 4102–4105.
- [117] M. Sauer, H. Shiozawa, P. Ayala, G. Ruiz-Soria, X. Liu, A. Chernov, S. Krause, K. Yanagi, H. Kataura, T. Pichler, *Carbon* **2013**, *59*, 237–245.
- [118] J. Wolf, *Linde Technology* **2003**, (2), 20–24.
- [119] W. R. Bottoms, R. B. Miles (Hrsg.:), *Photocatalytic generation of hydrogen from water*, Princeton University.
- [120] A. FUJISHIMA, K. HONDA, *Nature* **1972**, 238(5358), 37–38.

- [121] K. E. Tettey, M. Q. Yee, D. Lee, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2(9), 2646–2652.
- [122] Gladstone, A. Tribe, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1876**, 30, 152–155.
- [123] Y. Cheng, C. Liu, H.-M. Cheng, S. P. Jiang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6(13), 10089–10098.
- [124] F. Jakubka, S. B. Grimm, Y. Zakharko, F. Gannott, J. Zaumseil, *ACS Nano* **2014**, 8(8), 8477–8486.
- [125] J. S. Park, Y. Hirana, S. Mouri, Y. Miyauchi, N. Nakashima, K. Matsuda, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134(35), 14461–14466.
- [126] J. Hurvois, C. Moinet, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 690(7), 1829–1839.
- [127] D. J. Mann, W. L. Hase, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3(19), 4376–4383.
- [128] G. Dukovic, B. E. White, Z. Zhou, F. Wang, S. Jockusch, M. L. Steigerwald, T. F. Heinz, R. A. Friesner, N. J. Turro, L. E. Brus, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126(46), 15269–15276.
- [129] Y. Murakami, *Chemical Physics Letters* **2003**, 374(1-2), 53–58.
- [130] S. Maruyama, Y. Miyauchi, Y. Murakami, S. Chiashi, *New Journal of Physics* **2003**, 5, 149.
- [131] Y. Homma, S. Chiashi, Y. Kobayashi, *Reports on Progress in Physics* **2009**, 72(6), 066502.
- [132] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, *Chemical Physics Letters* **2005**, 403(4-6), 320–323.
- [133] H. E. Unalan, M. Chhowalla, *Nanotechnology* **2005**, 16(10), 2153–2163.
- [134] T. Lin, W.-D. Zhang, J. Huang, C. He, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109(28), 13755–13760.

- [135] B. Hou, R. Xiang, T. Inoue, E. Einarsson, S. Chiashi, J. Shiomi, A. Miyoshi, S. Maruyama, *Japanese Journal of Applied Physics* **2011**, 50(6), 065101.
- [136] T. Thurakitserree, C. Kramberger, A. Kumamoto, S. Chiashi, E. Einarsson, S. Maruyama, *ACS Nano* **2013**, 7(3), 2205–2211.
- [137] P. Chiwsitthiprapai, S. Chaisitsak, P. Siamchai, *Chiang Mai Journal of Science* **2005**, 32(3), 427–432.

Abbildungsverzeichnis

1	Entwicklung der Bandstruktur durch Zunahme der Molekülgröße	6
2	Schematische Darstellung der Bandstruktur von Lithium	7
3	Klassifizierung der Materialien über ihre Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Verteilung der Elektronen in der jeweiligen Bandstruktur	8
4	Daniell-Element und Galvanipotenziale	11
5	Korrelation des Fermi-Niveau im Festkörper und in Lösung	15
6	Aufbau der Doppelschicht nach Helmholtz	16
7	Aufbau der Doppelschicht nach Gouy-Chapman	18
8	Einfluss der angelegten Spannung und der Elektrolytkonzentration auf die diffuse Schicht	20
9	Aufbau der Doppelschicht nach Stern	21
10	Darstellung der Doppelschicht nach Stern als Schaltkreis	22
11	Darstellung der Zustandsdichte im Metall bzw. Halbleiter und die Ladungsträgerverteilung dieser Systeme an der Grenzfläche zu einem Elektrolyten	23
12	Schematische Darstellung der durch Spannungsänderung induzierten Einflüsse auf die Ladungsträgerverteilung und die elektronische Struktur	24
13	Grenzfälle für Bandfixierung bzw. Fermi-Niveau-Fixierung	27
14	Vergleich der Kapazitäten der Helmholtz-Schicht und der Raumladungszone im Halbleiter bei Spannungsvariation	29

Abbildungsverzeichnis

15 Einfluss einer externen Spannung auf die elektronische Struktur von Kohlenstoffnanoröhren	30
16 Allgemein stattfindende Prozesse eines Redoxmoleküls in einem Elektrolyt-Elektroden-System	32
17 Redoxpotenzial von Molekülen nach Gerischer	33
18 Reaktionsmöglichkeiten zwischen einem Halbleiter und Redoxmolekülen	35
19 Elektronentransfermöglichkeiten an einem optisch angeregtem Halbleiter in Kontakt mit einer Elektrolytlösung	35
20 Nomenklatur von Kohlenstoffnanoröhren	36
21 Unterschiede in der Bandstruktur und den optischen Eigenschaften zwischen einem 3D- und 1D-Halbleiter	37
22 Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die elektronische SWNT-Struktur	38
23 Darstellung des inversen Fluoreszenzmikroskops	39
24 Fotofilm und Masterwafer für die Herstellung der elektrochemischen Zelle	42
25 Schematische Darstellung der Leiterplatte für die elektrochemische Zelle	43
26 Schematische Darstellung der Gießstation	44
27 Darstellung der elektrochemischen Zelle in einem mikrofluidischem Chip	45

Abbildungsverzeichnis

28 Schematische Darstellung des Handschuhkastens und seiner Komponenten	47
29 Miniatur-Vakuumkammer für die elektrochemische Zelle	51
30 Erklärung der Cyclovoltammetrie eines Ein-Elektronenmoleküls	53
31 Cyclovoltammogramm von Ferrocen und Ferrocencarboxylsäure	55
32 Schematisch Darstellung des CVD-Aufbaus	59
33 Photolumineszenz einer einzelnen (6,5)-SWNT.	68
34 Abhängigkeit Emission einer (6,5)-SWNT von der angelegten Spannung	69
35 Korrelation der Intensitätsabnahme der PL von CNTs mit der induzierten Redoxreaktion	70
36 Symmetrische Veränderung des Intensitätsverlauf bei Spannungsvariation	73
37 Auswirkung von Defekte auf den Emissionsverlauf bei Spannungsvariation	76
38 Reaktionswege einer p-dotierten SWNT	77
39 Statistische Verteilung der Redoxpotenziale verschiedener (6,5)-SWNTs	78
40 Zusammenhang zwischen Reduktions- und Oxidationspotenzialen verschiedener Röhren	80
41 Statistische Auswertung des Redoxpotenzials einer einzelnen Röhre	81
42 Relation zwischen Reduktions- und Oxidationspotenzialen verschiedener Pixel einer Kohlenstoffnanoröhre	82

43	Analyse der Reduktions- und Oxidationspotenziale benachbarter Pixel einer Röhre	83
44	Analyse der Breite des PL-Intensitätsabfall	85
45	Zustandsdichtenverteilung einer (6,5)-SWNT	87
46	Stoßinduzierter Lösungsmechanismus von Exzitonen	89
47	Abhängigkeit des Ramansignals von der angelegten Spannung	90
48	Bestimmung der relativen Quantenausbeute einer 6,5-SWNT und die Anpassung an ein diffusionslimitiertes Lösungsmodell	91
49	Emissions- und Stromverlauf einer mit Ferrocen adsorbierten (6,5)-SWNT	97
50	Cyclovoltammogramm von Ferrocen und Intensitätsverlauf von SWNT-Fc-Komplexe	99
51	Schematische Darstellung der Redoxchemie optisch angeregter SWNTs	100
52	Relation zwischen den Redoxreaktionen im SWNT-Fc-Komplex und dem Intensitätsverlauf bei Spannungsvariation	101
53	Anregungsleistungsabhängiger Emissionsverlauf des CNT-Fc-Komplexes bei Spannungsvariation	104
54	Photokatalytische Spaltung Wasser	107
55	Korrektur für die Potenzialunterschiede der Referenzelektrode in Abhängigkeit des Lösemittels	109
56	Vergleich des Emissionsverlauf bei Spannungsvariation im Lösemittel DMF und Wasser	110

Abbildungsverzeichnis

57	Anregungsintensitätsabhängige Messung eines SWNT-Films in Wasser	112
58	Anregungsintensitätsverteilung an einem SWNT-Film	113
59	Potenzialsprungmethode zur Differenzierung der Reaktionen von CNTs in Wasser	114
60	Spannungsabhängiger Intensitätsverlauf für die Reaktion mit Wasser	116
61	Kinetik der CNT-Reaktion mit Wasser bei unterschiedlichen Potenzialen	118
62	Korrelation der Reaktionskonstante über die Laserintensität bei unterschiedlichen Spannungen	119
63	Zusammenhang zwischen der Reaktionskonstante und dem spannungsgesteuerten PL-Intensitätsverlauf	120
64	Einfluss des Lösemittels und die in diesen stattfindenden Reaktionen auf die SWNT-Emission	125
65	Übersicht der absoluten Intensitätsabnahmen durch Lösemiteleinflüsse und Reaktionen in diesen	128
66	Einfluss der Reaktionstemperatur auf die SWNT-Synthese nach der ACCVD-Methode	132
67	Temperatureinfluss auf das Wachstumsverhalten verschiedener CNT-Chiralitäten	134
68	Einfluss des Ethanol durchflusses auf die SWNT-Synthese nach der ACCVD-Methode	135
69	Einfluss des Ethanol durchflusses auf die Bildung verschiedener CNT-Chiralitäten	136

Abbildungsverzeichnis

- | | | |
|----|---|-----|
| 70 | Druckabhängigkeit der SWNT-Synthese nach der ACCVD-Methode | 137 |
| 71 | Verteilung der CNT-Chiralitäten bei unterschiedlichen Drücken während der Kohlenstoffnanorohrsynthese | 138 |

7. Danksagung

Ich möchte mich in erster Linie bei meinem Doktorvater, Prof. Dr. **Tobias Hertel**, bedanken für die Möglichkeit der Anfertigung einer Dissertation zur Elektrochemie von Kohlenstoffnanoröhren. Ihm bin ich zu Dank verpflichtet, dass er sich stets Zeit zur Besprechung des weiteren experimentellen Vorgehens und zur Auswertung der Daten genommen hast. Hierdurch sind zahlreiche Diskussionen entstanden, die wesentlich zur Erweiterung meiner Kenntnisse beigetragen haben. Darüber hinaus danke ich ihm insbesondere dafür, dass ich im Rahmen meiner Arbeit auf zahlreichen Konferenzen meine Ergebnisse vorstellen durfte, und dass mir ein Aufenthalt bei Prof. Dr. Richard Martel in Kanada ermöglicht wurde.

Dr. **Friedrich Schöppler** danke ich ebenfalls für den wissenschaftlichen Gedankenaustausch und für seine lockere und unkomplizierte Art. Auch für die konstruktiven Unterhaltungen zur Gestaltung des Kaffee- bzw. Milchpreises und der unnachvollziehbaren Preispolitik in der Mensa bin ich dir sehr verbunden. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei **Florian Späth** und **Christoph Mann** bedanken, die sich stets interessiert an diesen Gesprächen beteiligt haben. Christoph, dir auch vielen Dank für die kompetente Weiterführung der Getränkekasse als Nachfolger von **Timo Hefner**. Dir, lieber Timo, danke ich neben der Tätigkeit als Getränkewart auch für die amüsanten Brettspieleabende und Kinobesuche.

Florian, dir möchte ich außerdem für die 4 1/2 Jahre als treuer Bürokollege danken. Ich denke, wir haben eine tolle Arbeitsatmosphäre geschaffen, bei der der Spaß auch nicht zu kurz gekommen ist. Außerdem habe ich mich stets über deine alljährliche Einladung zu deinen unvergesslichen WG-Partys gefreut. Auch **Han Li** und **Imge Namal** möchte ich für das konstruktive Arbeitsumfeld im Büro danken.

Meinen Laborkollegen, **Frank Brunecker**, **Holger Hartleb** und **Tilman Hain**, möchte ich für die unkomplizierte und flexible Aufteilung der Messzeiten im Laserlabor danken. Außerdem danke ich dir Frank für die kompetente Führung der Milch- und Kaffeekasse. Bei dir Tilman möchte ich mich außerdem für die Unterstützung bei

7. Danksagung

der Beschaffung verschiedener Produktangebote im Rahmen eines Großgeräteantrags bedanken. Hierdurch wurde eine finanzielle Grundlage zur Realisierung unserer experimentellen Aufbauten geschaffen. Wir sollten diese Errungenschaft nachträglich noch bei einem Abendessen im Dorsia feiern.

Meinem Elektrochemiekollege Holger danke ich für die zahlreichen Diskussionen über Potenzialänderungen und “wo jetzt denn das verdammte Potenzial abfällt”. Ich hoffe, der Theorieteil in der vorliegenden Arbeit klärt nun endgültig dieses Mysterium. Außerdem möchte ich mich für die Freizeitgestaltung: sei es Skifahren oder längere Brettspielevents bedanken. Ich hoffe, dass wir für solche Aktivitäten wieder Zeit finden, insbesondere da die Regel “wer wie wann wohin laufen darf” noch nicht geklärt und niedergeschrieben wurde.

Bei der Korrektur der Dissertation haben insbesondere **Daniel Schilling** und Florian Späth sich alle Mühe gegeben. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Freddy und Holger erwähnen, die sich auf die Suche nach Unstimmigkeiten und Rechtschreibfehlern in dieser Arbeit begeben haben. Daniel dir danke ich außerdem für unterhaltsame Stunden beim Dart oder Billard.

Felix Bergler möchte ich für die Beantwortung von IT-Fragen und das sehr gute Verhältnis als “WG-Kommilitone” danken. Außerdem für die Freizeitgestaltung wie zum Beispiel das Go-Kart-Fahren.

Bei **Sabine Walter** möchte ich mich bedanken für ihre Unterstützung in allen bürokratischen Belangen wie Anträge, Verträge oder Terminvereinbarungen.

Bei den technischen Angestellten **Belinda Böhm** und **Sabine Fuchs** möchte ich mich für die unkomplizierte Abwicklung von Bestellungen und bei der Unterstützung beim Erwerb zahlreicher Vakuumkomponenten zum Aufbau der CVD-Anlage bedanken. In diesem Zusammenhang möchte ich auch meinen Dank an **Peter Lang** aussprechen, der durch den Austausch der Gasbomben nicht nur den dauerhaften Betrieb des Handschuhkastens ermöglicht hat, sondern auch mit der Wartung der Ölpumpen und der Dauerausleihe des Druckluftmanometers das experimentelle Arbeiten stark vereinfacht hat.

7. Danksagung

Der Feinmechanik, insbesondere **Katharina Schreckling**, danke ich für die Herstellung zahlreicher Komponenten für die Mikrofluidik, den Handschuhkasten, die Verdampfungsanlage und noch vieles mehr... Auch bei **Wolfgang Liebler** und **Ralf Kohrmann** möchte ich mich bedanken.

Außerdem gilt mein Dank **Reiner Eck**, der im elektronischen Bereich eine unverzichtbare Hilfe war. Sein Fachwissen hat mir bei der Filterung von Störsignalen auf das Elektrodenpotenzial und bei der Modifizierung des Potentiostaten geholfen.

Auch außerhalb des physikalisch chemischen Instituts konnte ich mich auf Unterstützung verlassen. In diesem Zusammenhang möchte ich **Jonathan Landeck** für die schnelle und unkomplizierte Herstellung zahlreicher Glasgeräte danken. Außerdem möchte ich dem **Ak Braunschweig** und seinen Mitarbeitern danken, dass ich des Öfteren auf die Karl-Fischer-Titrationsapparatur zur Bestimmung des Wassergehalts in meinen Lösungsmitteln zurückgreifen durfte.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich **Sabine Stahl** aussprechen. Danke für deine Hilfe bei den wöchentlichen Raubzügen in der anorganischen und organischen Chemie zur Gewinnung von Lösungsmitteln und bei der kompetenten Unterstützung in allen Labortätigkeiten wie der Trocknung der Elektrolytlösungen, dem Aufbau des Handschuhkastens oder der Herstellung von Proben. Darüber hinaus danke ich dir dafür, dass du mir stets den Rücken frei gehalten hast, indem du beispielsweise mich mit nächtlichen Nahrungslieferungen an die Uni versorgt hast. Hierdurch war es mir möglich meine Messungen ohne "unnötige" Unterbrechungen fortzuführen.

Abschließend möchte ich mich im ganz besonderen Maße bei meinen Eltern **Catherine Rondouin Rühl** und **Hans Klaus Rühl** bedanken. Auf eure Hilfe war zu jeder Zeit Verlass und ihr habt mich, wo ihr nur konntet, unterstützt - vielen Dank dafür. Darüber hinaus möchte ich mich für das Korrekturlesen, der allgemeinen Hilfestellungen zum Design dieser Arbeit und natürlich für eure Geduld und Liebe bedanken.