

Carbon Nanotubes in Glühlampen

Ein Vortrag von Ehm,
Freermann und Knicknie
Am 04.12.2007

Inhaltsverzeichnis

- Geschichte und Allgemeines der Carbon-Nano-Tubes
- Wolfram
- Synthese
- Anwendungen
- Verwendung in Glühbirnen

Geschichte und Allgemeines der Carbon-Nano-Tubes

- Diamant
- Graphit
- Vergleich zwischen Graphit und Diamant
- Verschiedene Kohlenstoffstrukturen
- Fullerene
- Carbon Nano Tubes (CNT`s)

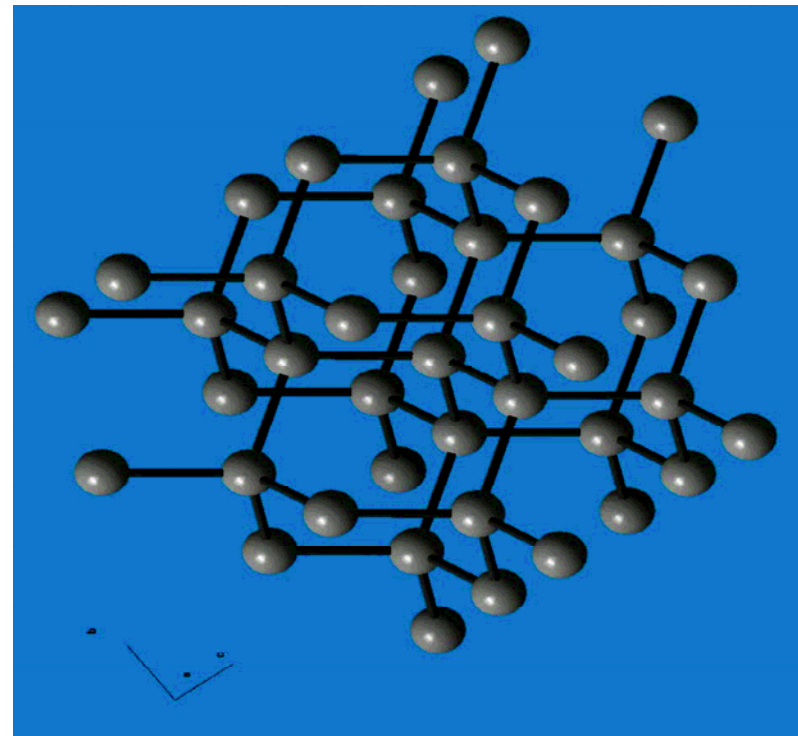
Diamant

Diamant ist neben Graphit und den Fullerenen eine der drei Modifikationen des Kohlenstoffs und mit einer Mohshärte von 10 das härteste bekannte Mineral. Seine Schleifhärte ist sogar 140-mal so groß wie die des Korund. Allerdings ist die Härte des Diamanten auf seinen einzelnen Kristallflächen unterschiedlich, wodurch es erst möglich wird, Diamant mit Diamant zu schleifen, da in dem dazu verwendeten Diamantpulver jeder Härtegrad vorkommt. Diamant ist bei Raumtemperatur metastabil.



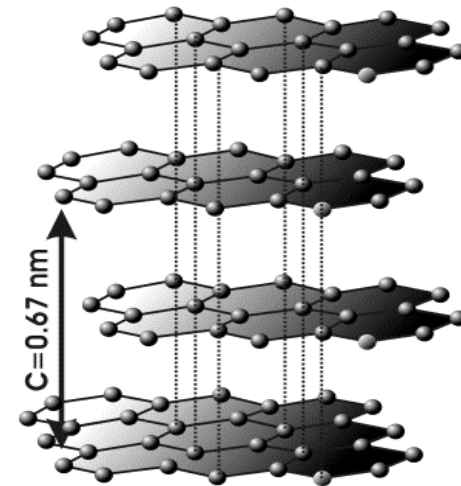
Diamant

- Die Aktivierungsenergie für den Phasenübergang in die stabile Modifikation (Graphit) ist jedoch so hoch, dass eine Umwandlung in Graphit bei Raumtemperatur praktisch nicht stattfindet. Diamant kristallisiert im kubischen Kristallsystem und ist in reinem Zustand farblos und transparent, kann aber durch Verunreinigungen in den verschiedensten Farben auftreten; die Strichfarbe ist weiß.
- Die Masse einzelner Diamanten wird traditionell in Karat angegeben, einer Einheit, die 0,200 Gramm entspricht.



Graphit

- **Graphit** ist ein sehr häufig vorkommendes Mineral aus der Mineralklasse der Elemente und gehört zur Ordnung der Halbmetalle und Nichtmetalle. Er ist neben Diamant und Fulleren die dritte unter irdischen Normalbedingungen stabile Form (Modifikation) des Kohlenstoffs und kristallisiert meist im hexagonalen, sehr selten auch im rhomboedrischen Kristallsystem.



Graphit

- Graphit entwickelt undurchsichtige, graue bis schwarze Kristalle in sechseckiger, tafeliger, schuppiger oder stegeliger Form, die auf den Kristallflächen Metallglanz aufweisen. Massige oder körnige Aggregate sind dagegen matt. Seine Mohshärte beträgt zwischen 1 und 2, seine Dichte etwa 2,1 bis 2,3, und er hat eine grauschwarze Strichfarbe.



Vergleich zwischen Graphit und Diamant

Graphit und Diamant

Eigenschaften
Aussehen

Graphit
schwarz glänzend

Diamant
*farblos, stark lichtbrechend,
durchsichtig*

elektrische
Leitfähigkeit

*horizontal zu den Schichten: gut
vertikal zu den Schichten: keine*

keine

Schmelztemperatur

3700 °C

*wird bei 1500 °C und unter
Luftausschluss zu Graphit*

Dichte
Wärmeleitfähigkeit

*2.3 g/cm³
gut*

*3.5 g/cm³
sehr gut*

Vorkommen
Preis

*häufig
Billig*

*selten
teuer*

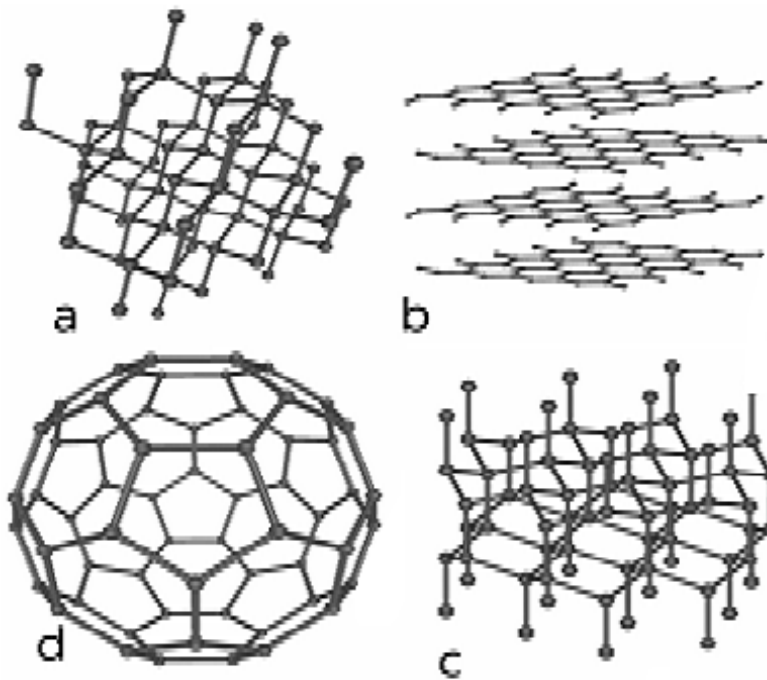
Verwendungszwecke

*Bleistiftminen
Schmiermittel*

*Bohrkronen
Schmucksteine*

Verschiedene Kohlenstoffstrukturen

- a) Diamant
- b) Graphit
- c) Lonsdaleit
- d) C60(Buckminsterfulleren)



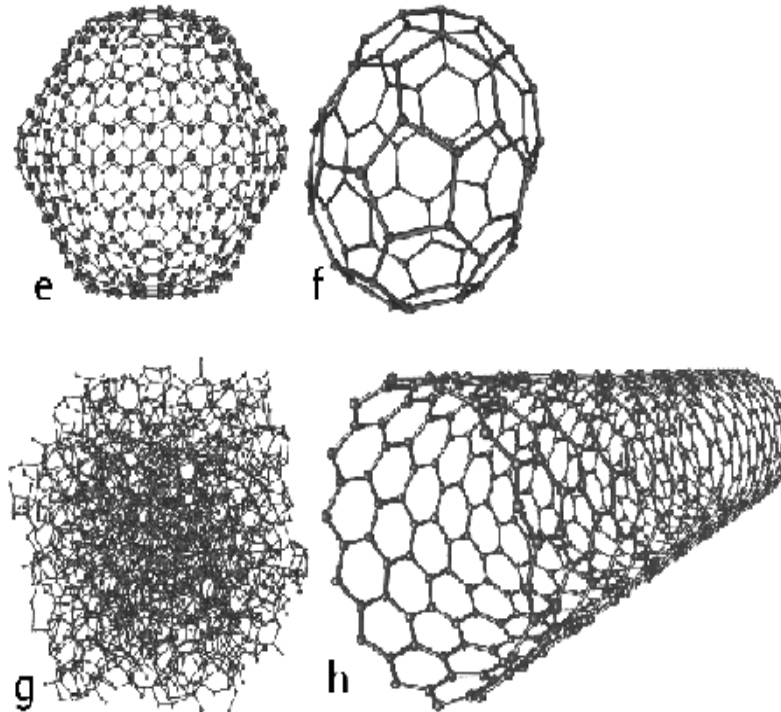
Verschiedene Kohlenstoffstrukturen

e) C₅₄₀ (Fulleren)

f) C₇₀ (Fulleren)

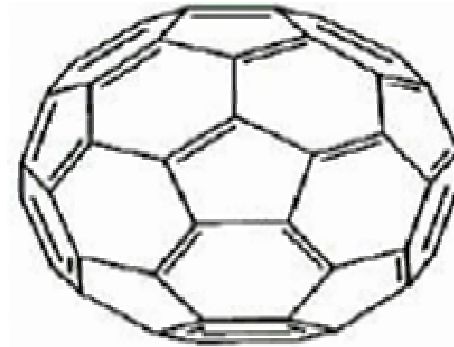
g) Amorpher Kohlenstoff

h) Single – walled carbon nanotube



Fullerene

- Als **Fullerene** (Einzahl: *Fulleren*) werden sphärische Moleküle aus Kohlenstoffatomen (mit hoher Symmetrie, z. B. *I_h*-Symmetrie für C₆₀) bezeichnet, die die dritte Element-Modifikation des Kohlenstoffs (neben Diamant und Graphit) darstellen. Die erste Veröffentlichung zu Fullerenen erfolgte am 14. November 1985 in der Zeitschrift *Nature*. Dafür bekamen Robert F. Curl jr. (USA), Sir Harold W. Kroto (England) und Richard E. Smalley (USA) 1996 den Nobelpreis für Chemie.

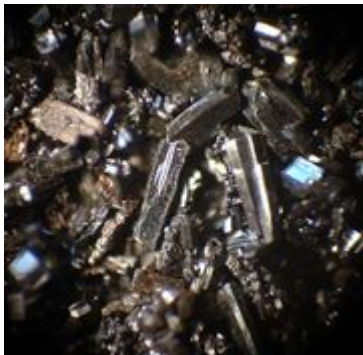


C₆₀

"Buckminster-Fulleren"

Fullerene

Das mit Abstand am besten erforschte ist C₆₀, das zu Ehren des Architekten Richard Buckminster Fuller *Buckminster-Fulleren* (oder in englisch auch *Bucky Ball*) genannt wurde, da es den von ihm konstruierten geodätischen Kuppeln ähnelt. Es besteht aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken, die zusammen ein abgestumpftes Ikosaeder (Archimedischer Körper) bilden. Da ein Fußball die gleiche Struktur hat, wird es auch *Fußballmolekül* (Footballen) genannt. Fuller war es auch, der den Forschern überhaupt eine Vorstellung von der möglichen Geometrie dieses C₆₀-Moleküls geben konnte.



Fullerene

- **Eigenschaften**
- Die Fullerene sind braun-schwarze Pulver von metallischem Glanz. Sie lösen sich in manchen organischen Lösungsmitteln (z. B. Toluol) unter charakteristischer Färbung. Fullerene lassen sich bei ca. 400 °C sublimieren.
-
- Fulleren in kristalliner Form
- Verschiedene Möglichkeiten zur Verwendung als Katalysator, Schmiermittel, zur Herstellung künstlicher Diamanten, in der Medizin, als Halbleiter und Supraleiter sind Gegenstand der Forschung.
- Einen Einsatz findet das C60-Molekül zum Beispiel in Anti-Aging-Cremes. Aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften kann es extrem viele Radikale aufnehmen und binden (Radikalfänger). Diese sind für den Alterungsprozess der Haut mitverantwortlich.

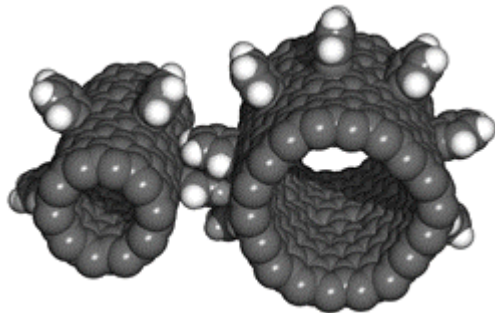
Fullerene

- **Herstellung**
- Graphit wird unter reduziertem Druck in Schutzgasatmosphäre (Argon) mit einer Widerstandsheizung oder im Lichtbogen verdampft. Dabei entstehen Kohlenstoffcluster wie C₂, C₄ und C₆, die bei Abkühlung wieder zu größeren Einheiten zusammentreten. Dabei ist C₆₀ die am häufigsten auftretende Form, daneben findet man auch C₇₀ und höhere Fullerene. Im Ruß, der nach Abkühlung zurückbleibt, werden die Fullerene, aber auch Kohlenstoff-Nanoröhren gefunden. Eine erste Abtrennung erfolgt mit Benzol, in dem sich Fullerene gut lösen, der restliche Ruß jedoch schlecht. Durch Chromatographie (z. B. an Aktivkohle und/oder Kieselgel) können die Fullerene aufgetrennt werden.
- Natürlich vorkommende C₆₀ und C₇₀ Fullerene wurden in Shungit und Fulgurit gefunden.

Carbon Nano Tubes

- **Hintergrund:**

Der Werkstoff CNT wurde 1991 von dem Japaner Sumio Iijima entdeckt. Carbon Nano Tubes (auch Kohlenstoffnanoröhren genannt) gehören zu der Familie der Fullerene (reiner Kohlenstoff). Die Kohlenstoff-Röhrchen besitzen einen Durchmesser von 1 bis einigen 100 Nanometer (nm). Dies entspricht einer Größe, die etwa 10.000 Mal kleiner ist als ein menschliches Haar. Die Herstellung der Nano-Tubes als Rohstoff ist mittlerweile kein großes Problem mehr.



Carbon Nano Tubes

- **Entdeckung und Herstellung**

- Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWNT) wurden 1991 von Professor Sumio Iijima mit einem Elektronenmikroskop zufällig entdeckt. Er hatte eine Lichtbogenentladung zwischen Kohlenstoffelektroden erzeugt. 1993 wurden die einwandigen Kohlenstoffnanoröhren entdeckt.

- **Single-walled**

- **SW- CNT**

- **1 – 1,5nm**

- **Multi-walled**

- **MW- CNT**

- **10 – 30 nm Durchmesser**

Carbon Nano Tubes

- **Kohlenstoffnanoröhren**, auch **CNT** (carbon nanotubes), sind mikroskopisch kleine röhrenförmige Gebilde (molekulare Nanoröhren) aus Kohlenstoff.
- Ihre Wände bestehen wie die der Fullerene oder wie die Ebenen des Graphits nur aus Kohlenstoff, wobei die Kohlenstoffatome eine wabenartige Struktur mit Sechsecken und jeweils drei Bindungspartnern einnehmen (vorgegeben durch die sp^2 -Hybridisierung).

Carbon Nano Tubes

Der Durchmesser der Röhren liegt meist im Bereich von 1–50 nm, aber es wurden auch Röhren mit nur 0,4 nm Durchmesser hergestellt. Längen von mehreren Millimetern für einzelne Röhren und bis zu 20 Zentimetern für Röhrenbündel wurden bereits erreicht.

Synthese

CNTs: Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase oder einem Plasma.

Carbon Nano Tubes

- Man unterscheidet zwischen ein- und mehrwandigen, zwischen offenen oder geschlossenen Röhren (mit einem Deckel, der einen Ausschnitt aus einer Fullerenstruktur hat) und zwischen leeren und gefüllten Röhren (beispielsweise mit Silber, flüssigem Blei oder Edelgasen).

Carbon Nano Tubes

- **Struktur der Nanoröhren**
- Kohlenstoffnanoröhren leiten sich von den Kohlenstoffebenen des Graphits ab, die zu einer Röhre aufgerollt sind: Die Kohlenstoffatome bilden eine wabenartige Struktur mit Sechsecken und jeweils drei Bindungspartnern. Röhren mit ideal hexagonaler Struktur haben eine einheitliche Dicke und sind linear; es sind aber auch geknickte oder sich verengende Röhren möglich, die fünfeckige Kohlenstoffringe enthalten.

Carbon Nano Tubes

- In der Literatur wird zur Unterscheidung das Indexpaar (n,m) verwendet und zwischen drei Klassen unterschieden. Diese heißen im Englischen *armchair* (mit (n,n) , achiral, nicht helikal), *zig-zag* ($(n,0)$, achiral, helikal) und *chiral* ((n,m) , chiral, helikal). Die ersten beiden Namen beziehen sich auf die Form der Linie, die sich ergibt, wenn man den C-C-Bindungen entlang des Umfangs folgt.
- Mit dem Indexpaar lässt sich auch bestimmen, ob die Röhre ein Halbleiter ist. Wenn eine ganze Zahl ist, ist die Kohlenstoffnanoröhre metallisch, ansonsten halbleitend. Somit ist ein Drittel aller denkbarer Röhren metallisch, zu denen z. B. auch alle *armchair* zählen.

Carbon Nano Tubes

- Je nach Detail der Struktur ist die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Röhre metallisch oder halbleitend; es sind auch Kohlenstoffröhren bekannt, die bei tiefen Temperaturen supraleitend sind..
- Die mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind überragend:
CNTs haben eine Dichte von 1,3-1,4 g / cm³ und eine Zugfestigkeit von 45 GPa. Stahl hat eine Dichte von mind. 7,8 g / cm³ und eine maximale Zugfestigkeit von 2 GPa. Daraus ergibt sich für einzelne CNTs rechnerisch ein ca. 135-mal besseres Verhältnis von Zugfestigkeit zu Dichte als für Stahl.

Carbon Nano Tubes

- Für die Elektronikindustrie sind vor allem die Strombelastbarkeit und die Wärmeleitfähigkeit interessant: Erstere liegt schätzungsweise 1000-mal höher als bei Kupferdrähten, letztere ist bei Raumtemperatur mit $6000 \text{ W/m}^*\text{K}$ beinahe doppelt so hoch wie die von Diamant ($3320 \text{ W/m}^*\text{K}$), dem besten natürlich vorkommenden Wärmeleiter.

Carbon Nano Tubes

- **Nanoröhren zur Verbesserung von Kunststoffen**
Nanoröhren werden mit herkömmlichem Kunststoff gemischt. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe stark verbessert. Außerdem ist es möglich, elektrisch leitende Kunststoffe herzustellen. Völkel lieferte eine erste Serie von 60000 Tennisschlägern aus. Nanoröhrchen werden bereits weitverbreitet zur Leitfähigmachung von Antistatikfolien verwendet.

Carbon Nano Tubes

- **Anwendungen der Nanoröhren**
- Bisher sind bis auf wenige Nischen noch keine Anwendungen für Nanoröhren in der industriellen Produktion beziehungsweise in Produkten am Markt. In der universitären und industriellen Forschung werden verschiedene Applikationen entwickelt.

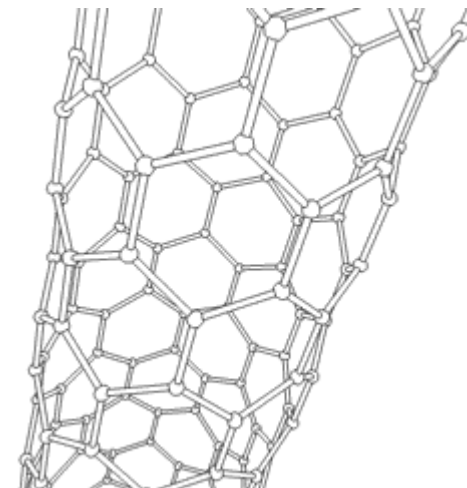
Carbon Nano Tubes

- **Gesundheitliche Auswirkungen**
- Bisher noch nicht ausreichend erforscht sind gesundheitliche Effekte, die im Zusammenhang mit Kohlenstoffnanoröhrchen evtl. auftreten könnten. Eine Argumentation weist auf die längliche räumliche Struktur hin, die der von Asbest ähnelt. Studien, die auf Tierversuchen basieren, zeigen entgegengesetzte Ergebnisse, möglicherweise beruhen die Auswirkungen auf die Gesundheit durch
- Spuren von Katalysatoren die bei der Herstellung von CNT's verwendet wurden.

Carbon Nano Tubes

Kohlenstoffnanoröhre

Schematische animierte Darstellung der Struktur einer Kohlenstoffnanoröhre



Carbon Nano Tubes (CNT)

**Exkurs:
Wolfram**

Wolfram

- Das Metall **Wolfram** ist ein chemisches Element mit dem Symbol W und der Ordnungszahl 74.
- Es ist ein weißglänzendes Schwermetall, das zu den Übergangsmetallen gezählt wird.
- Wolfram besitzt von allen reinen Metallen den höchsten Schmelz- und Siedepunkt.

Wolfram

- In diesem erkannte 1781 der schwedische Chemiker Car Wilhelm Scheele ein bis dahin unbekanntes Salz. Reines Wolfram wurde erstmals 1783 von den spanischen Brüdern Fausto und Juan José Elhuyar (die unter der Leitung von Scheele arbeiteten) durch Reduktion von Wolframtrioxid, welches man aus Wolframit gewinnt, hergestellt.
- **Verwendung**
- Wolfram findet wegen seines hohen Schmelzpunktes in der Leuchtmittelindustrie als Glühwendel in Glühlampen und als Elektrode in Bogenlampen und in Elektronenröhren Verwendung. Seine zweite große Bedeutung hat es als Legierungsmetall in der Eisenmetallurgie. Es macht den Stahl widerstandsfähig.

Wolfram

- **Eigenschaften**
- **Physikalische Eigenschaften**
- Es ist ein weißglänzendes, dehnbares Metall hoher Dichte - etwa gleich hoch wie Gold - Härte (Brinellhärte von 250 HB) und Festigkeit (Zugfestigkeit von 4200 N/mm²). Das Metall existiert in einer stabilen kubisch-raumzentriert Alpha-Modifikation. Dieser Kristallstrukturtyp wird häufig nach Wolfram Wolfram-Typ genannt. Wolfram besitzt nach dem Kohlenstoff den höchsten Schmelzpunkt aller chemischen Elemente. Das Metall ist ein Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 0,015 K[4].

Wolfram

- **Chemische Eigenschaften**
- Wolfram ist ein chemisch sehr widerstandsfähiges Metall, das selbst von Fluorwasserstoffsäure und Königswasser (zumindest bei Zimmertemperatur) kaum angegriffen wird. Es löst sich aber in Gemischen aus Fluss- und Salpetersäure und geschmolzenen Gemischen aus Alkalinitraten und -karbonaten auf.

Wolfram

- Wolfram kann nicht durch Reduktion mit Kohle aus den oxidischen Erzen gewonnen werden, da hierbei Wolframcarbid entsteht.
- Die Wolframerze werden zunächst durch Flotation angereichert. Danach erfolgt der Aufschluss der gemahlenden Erze durch Schmelzen mit Soda bei ca. 800 °C oder mit Natronlauge unter Druck (Rösten), wobei zunächst lösliches Natriumwolframat entsteht. Nach dem Ausfällen und Abfiltrieren von Verunreinigungen wird das Natriumwolframat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) mit Calciumchlorid zu Calciumwolframat umgewandelt, das mit Salzsäure zu Wolframsäure ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) reagiert, welche abfiltriert wird.

Wolfram

- Durch Zusatz ammoniakalischer Lösung entsteht ein Komplex namens Ammonium-Parawolframat (APW). Dieser wird ebenfalls abfiltriert und anschließend bei 600 °C in relativ reines Wolframtrioxid überführt. Durch Glühen erhält man Wolfram(VI)-oxid (WO_3), das bei 800 °C unter Wasserstoffatmosphäre zu stahlgrauem Wolfram reduziert wird:
 -
- Dabei entsteht graues Wolframpulver, dieses wird meist in Formen verdichtet und elektrisch zu Barren gesintert. Bei Temperaturen über 3400 °C kann in speziellen Elektroöfen mit reduzierender Wasserstoffatmosphäre ein kompaktes Wolframmetall erschmolzen werden (Zonenschmelzverfahren).

Wolfram

- **Verwendung**
- Wolfram findet wegen seines hohen Schmelzpunktes in der Leuchtmittelindustrie als Glühwendel in Glühlampen und als Elektrode in Bogenlampen und in Elektronenröhren Verwendung. Seine zweite große Bedeutung hat es als Legierungsmetall in der Eisenmetallurgie. Es macht den Stahl widerstandsfähig.

Carbon Nano Tubes (CNT)

Synthese

Die Herstellungsverfahren

- Lichtbogenentladung
- Laserablationsmethode
- Chemical Vapour Deposition [CVD]

Die Lichtbogenentladung

Im **Lichtbogenverfahren** (arc discharge) wird in Heliumatmosphäre zwischen zwei Graphitelektroden Spannung erzeugt, wodurch es zum Stromfluss kommt. Bei Temperaturen von 3000 °C werden an einer Elektrode Kohlenstoffteilchen freigesetzt, die sich an der gegenüberliegenden Elektrode in Form von Nanotubes ablagern.

Steuerung zwischen Single- und Multiwall-NT über die Wahl das Anodenmaterial möglich

Reine Graphit-Anode --> MW-CNT

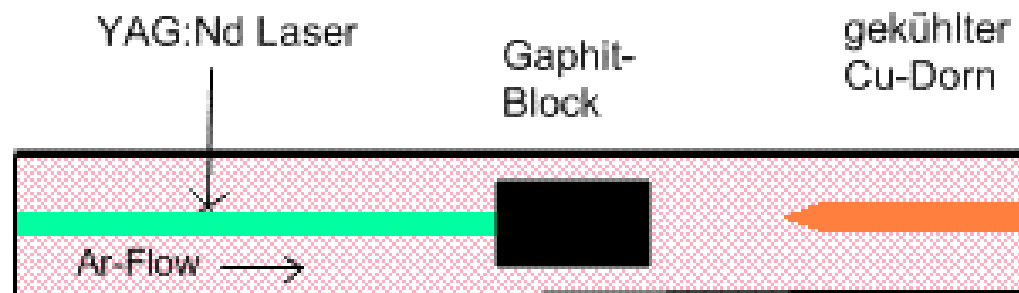
Anode mit Nickel oder Cobalt dotiert --> SW-CNT

Laserverdampfung

[Laserablation]

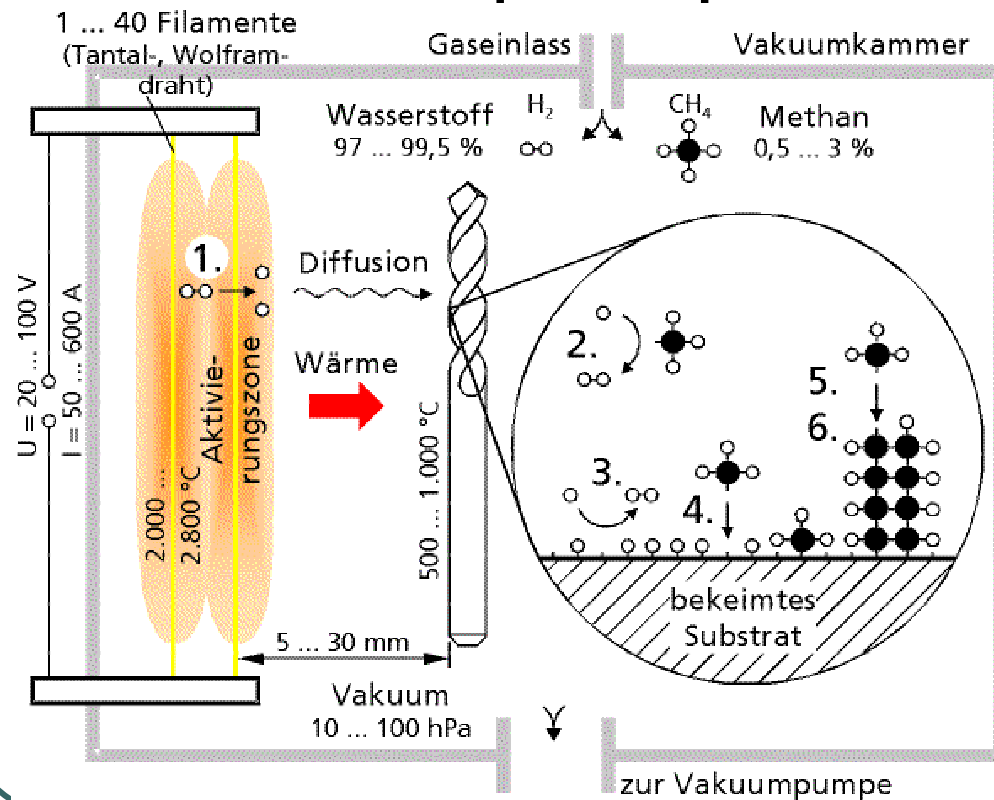
Ähnlich, wie das Lichtbogenverfahren, funktioniert das Verfahren der **Laserverdampfung** von Graphit (laser ablation). Hierbei wird fester Kohlenstoff mit Hilfe von Laserenergie in die Gasphase überführt und mit Hilfe eines Trägergasstroms zu einem Cu-Kühler befördert, wo er sich ebenfalls Kohlenstoff in Form

Laser-Ablation



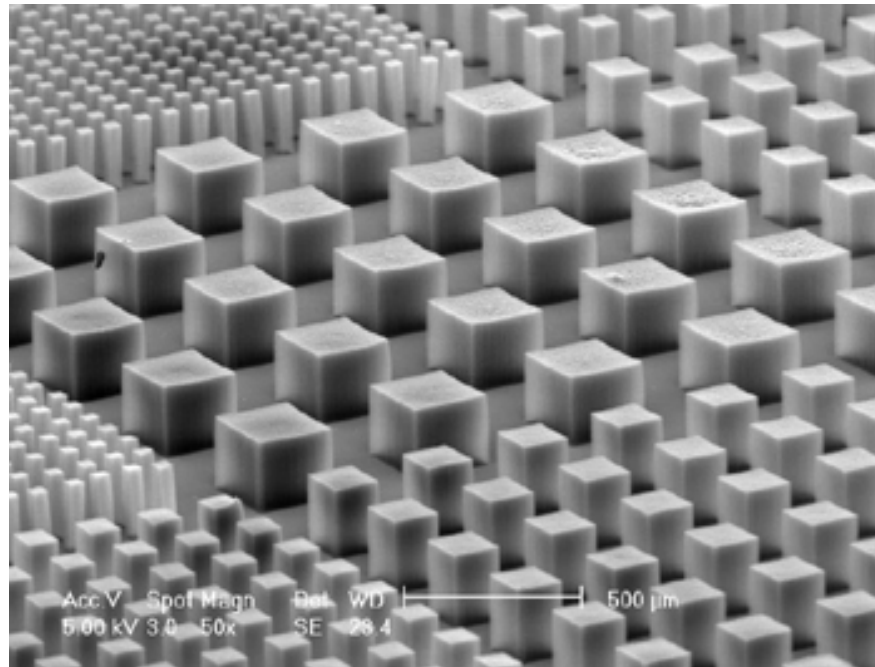
Chemical Vapour Deposition

Als viel versprechender Prozess für den technischen Maßstab gilt das **Chemical-Vapour-Deposition-Verfahren (CVD)**



Hierbei wird kohlenstoffhaltiges Eduktgas (CH_4 , Ethen, CO,...) über einen metallischen Katalysator (Cu, Fe, Co, ...) geleitet, an dem sich der Kohlenstoff in Form von Nanotubes oder Nanofasern abscheidet.

Chemical Vapour Deposition



This is an image of a carbon nanotube structure (or "architechure") grown by chemical vapor deposition on a silicon substrate, by John Hart, a post-doctoral associate at MIT.

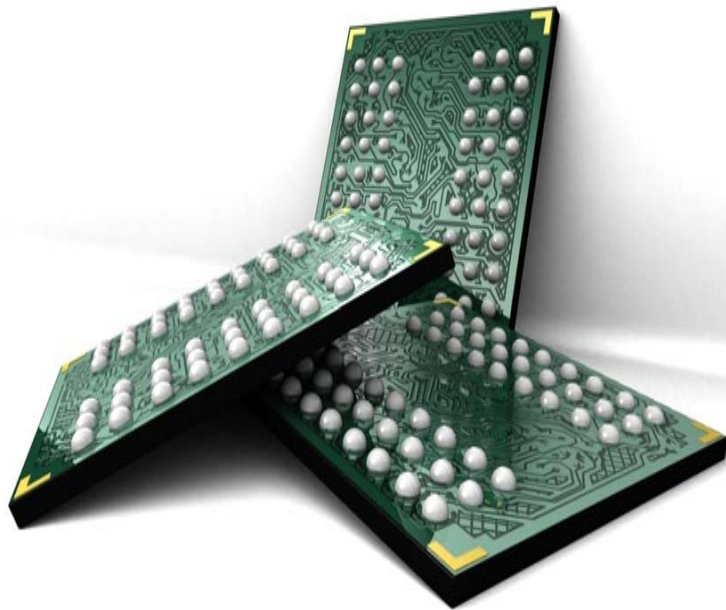
Carbon Nano Tubes (CNT)

Anwendungen

Anwendungen

- Speichermodul
- Bionik
- Solarzellen
- Transistoren
- Kunststoffe
- Papier
- Halbleiter
- LED

Anwendungen



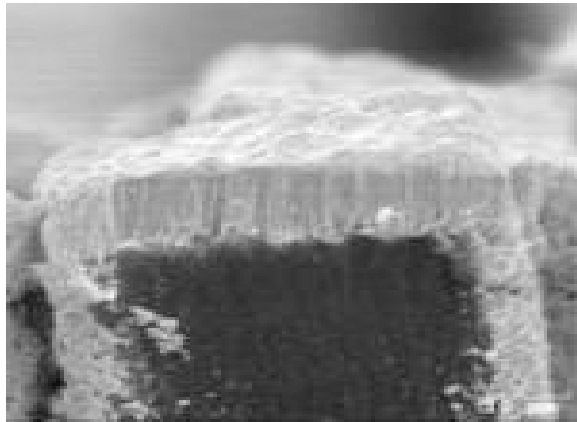
Speichermodul

- Strecken und Zusammenziehen zur Kontaktherstellung

Bionik



Anwendungen

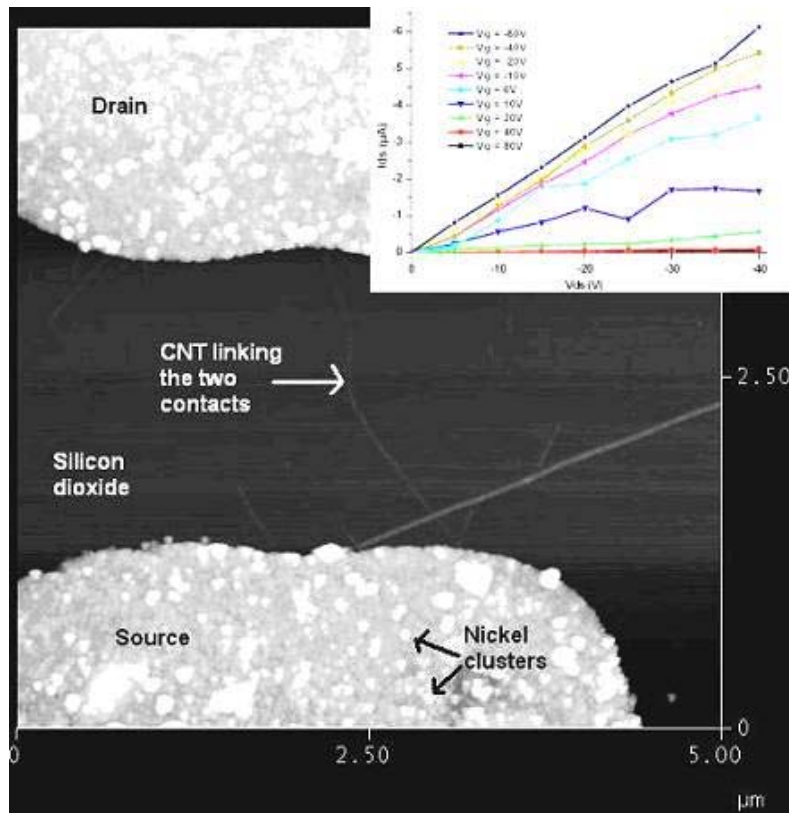


3D – Solarzellen :

- Fast vollständige Lichtabsorption
- Vergleichbar mit einer Metropole voller Hochhäuser
- Abmessungen: Höhe 100 μm
Fläche 40 x 40 μm
- Leiter erst durch Dotierung
➔ kleiner, leichter und unkomplizierter

● Querschnitt eines „Nanotowers“ mit dem Beschichtungsmaterial Quelle: Georgia Tech

Anwendungen



Transistoren:

- Ausnutzung der halbleitenden Eigenschaften
- Gleiche Funktionsweise wie ein MOSFET-Transistor
- Feldeffekttransistoren mit einem Durchmesser von 1-3 nm gezüchtet

Anwendungen



Kunststoffe :

- Beimengen eines geringen Prozentsatzes an CNTs
- Niedrige Anforderungen
- Ansprüche:
Hohe mechanische Belastung bei geringem Gewicht
- Einsatzgebiet :
Tennisschläger, Skier,
Eishockyschläger,
Fahrradhelm

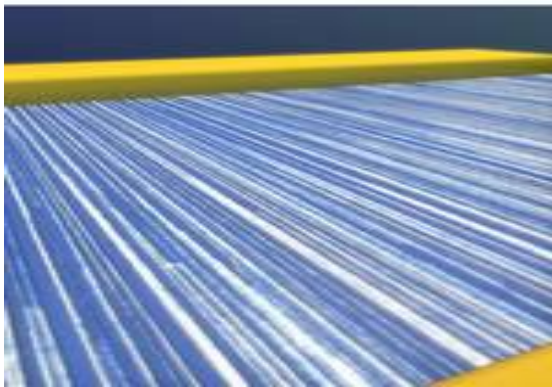
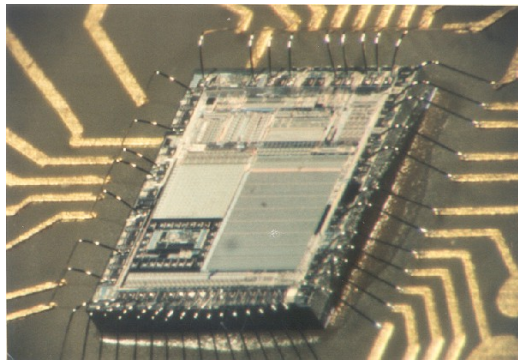
Anwendungen



Papier :

- Verbundwerkstoff CNT – Papier
→ thermische und elektrische Leitfähigkeit
= Bucky Paper
- Anwendung als Katalysator, Trägermaterial oder Nano-Filter

Anwendungen



Halbleiter :

- Extrem hohe Stromleitfähigkeit und Stromdichte der Carbon Nano Tubes
- Ballistischer Elektronentransport
→ Umgehen des Ohm'schen Gesetzes
- ABER : schwierige Justierung

- Dünnschicht-Halbleiter :
- 300 μm lang und 1 nm dünn
- Entfernung zueinander 100 nm
→ Besserer Ausgangsstrom als Single-wall Tubes

Anwendungen



Leuchtdioden:

- Erhöhung der Leuchtkraft und des Stromflusses
 - Gesteigerte Aussendung von Photonenemission
 - Photonisch aktive Element: Si
 - Transistor auf CNT-Basis
- Exitonen senden bei Rekombination Licht im IR-Bereich aus
- → niedrigere Kosten, beschleunigte Elektronik

Fazit

- Viele erfolgsversprechende Anwendungsmöglichkeiten
- ABER : Der Hype sollte aber nicht zu Kopf steigen
 - Erhöhte Reaktivität
 - Ökologischen Folgen sind nicht absehbar

Carbon Nano Tubes (CNT)

Anwendung als
Beschichtungsmaterial auf
Glühdrähten

CNT- werden zur Beschichtungen von Wolfram-Glühdrähten eingesetzt

Durch die CNT-Beschichtung:

- verschiebt sich das Spektrum des emittierten Lichtes zu einer Farbtemperatur von 3700K
- wird die Effizienz der Glühbirne ($W_{\text{opt}} / W_{\text{el}}$) um bis zu 40% gesteigert

Ende der Präsentation

- **Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit**

Quellen:

www.lgb.fraunhofer.de

www.freepatentsonline.de