

Kohlenstoff-Nanoröhren: Potenziale einer neuen Materialklasse für Deutschland

Technologieanalyse

Leif Brand, Marita Gierlings, Andreas Hoffknecht, Volker Wagner,
Axel Zweck
(Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum
GmbH)

Herausgeber:
Zukünftige Technologien Consulting
der VDI Technologiezentrum GmbH
Airport City
VDI-Platz 1
D-40468 Düsseldorf

im Auftrag und mit Unterstützung des
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Diese Technologieanalyse entstand im Rahmen des Vorhabens „Vordringliche Innovationsunterstützende Maßnahmen zur Nanotechnologie“ (Förderkennzeichen DN 2006) der Abteilung Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH im Auftrag und mit Unterstützung des Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Referat 511 und basiert auf Vorarbeiten im Rahmen des Vorhabens ”Technologiefrüherkennung für das BMBF” (Förderkennzeichen NT 2113A) der Abteilung Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH im Auftrag und mit Unterstützung des Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Referat 513.

Das BMBF war an der Abfassung der Aufgabenstellung und der wesentlichen Randbedingungen beteiligt. Das BMBF hat das Ergebnis der Studie nicht beeinflusst; der Auftragnehmer trägt allein die Verantwortung.

Projektleitung: Dr. Dr. Axel Zweck

Durchführung: Dr. Leif Brand

Dr. Marita Gierlings

Dr. Andreas Hoffknecht

Dr. Volker Wagner

Kontakt: Dr. Andreas Hoffknecht (hoffknecht@vdi.de)

Dank gilt einer Vielzahl von Experten, die wertvolle Beiträge und Anregungen geliefert haben.

Zukünftige Technologien Nr. 79

Düsseldorf, im Januar 2009

ISSN 1436-5928

Die vorliegende Technologieanalyse wurde zwischen 2006 und 2007 erstellt und im Dezember 2008 aktualisiert. Für den Inhalt zeichnen die Autoren verantwortlich. Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und die Vollständigkeit der Angaben. Die in der Veröffentlichung geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit der Meinung des BMBF übereinstimmen.

Außerhalb der mit dem Auftraggeber vertraglich vereinbarten Nutzungsrechte sind alle Rechte vorbehalten, auch die des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen photomechanischen Wiedergabe (Photokopie, Mikrokopie) und das der Übersetzung.

Titelbild: Kohlenstoff-Nanoröhren / Baytubes® (Quelle: Bayer MaterialScience AG)

Zukünftige Technologien Consulting (ZTC)
der VDI Technologiezentrum GmbH

Airport City
VDI-Platz 1
D-40468 Düsseldorf

Die VDI Technologiezentrum GmbH ist im Auftrag und mit Unterstützung des
Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) tätig.

VORWORT

Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon-Nanotubes, CNTs) repräsentieren eines der forschungsintensivsten Gebiete innerhalb der Nanotechnologie. Ihre außergewöhnlichen Materialeigenschaften geben bereits seit ihrer Entdeckung Anfang der 1990er Jahre Anlass zu zahlreichen Anwendungsszenarien. Sie reichen von neuen Kompositmaterialien über Elektrodenbeschichtungen und Energiespeicher bis hin zu Sensoren, alternativen Flachbildschirm-Technologien, neuartigen nano-elektronischen Bauelementen, pharmazeutisch-biomedizinischen Applikationen etc. Aufgrund der großen Anwendungsbreite sind CNTs für zahlreiche Branchen relevant.

In vielen Bereichen befinden sich die CNTs noch in einem frühen Forschungsstadium. Aber gerade in jüngerer Zeit verlassen erste Anwendungen die Entwicklungslabore. Vor allem mechanisch verstärkte CNT-Kunststoffe werden immer häufiger kommerziell eingesetzt. Oft handelt es sich dabei um Produkte aus dem Lifestyle- und Sportbereich, in dem sich der Bezug zu neuartigen Hightech-Materialien werbewirksam vermarkten lässt. Auch die Erzeugung elektrisch leitfähiger Komposite, Beschichtungen, Lacke und Farben gewinnt an Bedeutung und mündet bereits in kommerzialisierbare Produkte.

Bisher besetzen CNT-basierte Produkte noch überwiegend Nischenmärkte. Durch den Ausbau der Produktionskapazitäten werden CNTs aber zunehmend kostengünstiger. Es ist davon auszugehen, dass dies eine weitere Verbreitung, vor allem im Kompositbereich, stimulieren wird.

Insgesamt weisen die Kohlenstoff-Nanoröhren ein hohes Innovations- und Kommerzialisierungspotenzial auf. Die Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH (ZTC) hat dieses Potenzial frühzeitig erkannt. So haben wir bereits 1998 eine eigene Technologieanalyse „Nanoröhren“ veröffentlicht und die Entwicklung im Rahmen der Technologiefrüherkennung für das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) beobachtet und bewertet.

In den letzten Jahren drohte Deutschland im Bereich der Kohlenstoff-Nanoröhren international den Anschluss zu verlieren. Mit der seitens des BMBF gestarteten „Innovationsallianz CNT – Nanomaterialien erobern Märkte“, in deren Rahmen zahlreiche namhafte Forschungsinstitutionen und Industrieunternehmen kooperieren, ergibt sich nun die Möglichkeit, dem bislang bestehenden Innovationsrückstand nachhaltig zu begegnen. Die mit dem Programm verbundene Impulswirkung eröffnet für Deutschland die Möglichkeit, nicht nur den Anschluss an die Entwicklungen in den USA und Asien zu halten, sondern darüber hinaus technologische Führungspositionen in besonders entscheidenden Bereichen aufzubauen und eine schnelle und gezielte Umsetzung in kommerzielle Produkte und Anwendungen zu erreichen.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	11
2	KOHLENSTOFF-NANORÖHREN	15
2.1	Modifikationen des Kohlenstoffs	15
2.2	Aufbau und Eigenschaften	17
2.3	Produktionsverfahren von CNTs	21
2.3.1	Lichtbogenverfahren	21
2.3.2	Laserverdampfung	21
2.3.3	CVD- und PECVD-Verfahren	22
2.3.4	Reinigung	23
2.3.5	Industrielle Produktion von Kohlenstoff-Nanoröhren	23
2.4	Positionierung, Kontaktierung, Sortierung	27
2.5	Toxizität und Biokompatibilität	30
2.5.1	Toxizität von CNTs	30
2.5.2	Biokompatibilität von CNT-Materialien	33
2.5.3	Bewertung	34
2.6	Thematisch benachbarte Forschungsgebiete	37
2.6.1	Graphen	37
2.6.2	Nicht-CNT-basierte Nanoröhren	39
3	CNT-ANWENDUNGEN; FORSCHUNG UND KOMMERZIALISIERUNG	43
3.1	Elektronik	43
3.1.1	Dioden	43
3.1.2	Feldeffekttransistoren	45
3.1.3	Einzelelektronen-Transistoren	49
3.1.4	„Interconnects“ und „Vias“	50
3.1.5	Leistungstransistoren	51
3.1.6	Datenspeicher	52
3.1.7	Kühlung elektronischer Bauelemente	55
3.1.8	Bewertung	56
3.2	Feldemitter	59
3.2.1	Feldemitter-Bildschirme (FED)	59
3.2.2	Feldemissions-Beleuchtung	65
3.2.3	Röntgenröhren	66
3.2.4	Hochauflösende Elektronenstrahl-Instrumente	68
3.2.5	Mikrowellenverstärker	68
3.2.6	Bewertung	70
3.3	Kompositmaterialien	72
3.3.1	Elektrisch leitfähige Polymerkomposite	72
3.3.2	Mechanisch verstärkte Polymerkomposite	75
3.3.3	CNT-Fasern	77
3.3.4	Keramische Komposite	79
3.3.5	Bewertung	80

3.4	CNT-basierte Membranen	81
3.5	Technische Sensoren	83
3.5.1	Thermische Sensoren	83
3.5.2	Optische Sensoren	84
3.5.3	Chemische Sensoren / Gassensoren	85
3.5.4	Biosensoren	88
3.5.5	Weitere Sensortypen	90
3.5.6	Anwendungsfelder und Bewertung	91
3.6	Sonden	94
3.7	Wasserstoffspeicherung	95
3.8	Elektrochemische Anwendungen	98
3.8.1	Aktoren	98
3.8.2	Elektrochemische Energiespeicher	99
3.8.3	Bewertung	102
3.9	Nanomechanik	104
3.10	Biomedizinische Anwendungen	106
3.10.1	CNTs als „Delivery-Systeme“:	106
3.10.2	CNTs als Ionenkanalblocker	109
3.10.3	CNTs als Gerüst für neuronale Implantate	109
3.10.4	Bewertung	110
3.11	Marktperspektiven	111
4	GENERELLE INDIKATOREN FÜR DIE POSITION DEUTSCHLANDS IM INTERNATIONALEN VERGLEICH	113
4.1	Patente und Literatur	113
4.2	Forschungsförderung	116
4.2.1	Deutschland	116
4.2.2	Europäische Union	118
4.2.3	USA	119
4.2.4	Japan	120
4.2.5	VR China/Hongkong	121
4.2.6	Taiwan und Korea	122
4.2.7	Großbritannien	122
4.2.8	Frankreich	123
4.2.9	Vergleich der Fördersituation	123
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	127
6	ANHANG	131
6.1	Forschungsförderung	131
6.1.1	Deutschland:	131
6.1.2	EU	140
6.1.3	USA:	145
6.1.4	Japan:	151
6.1.5	VR China/Hongkong:	152
6.2	Ausgewählte Akteure	154
6.3	Literatur	157

1 EINLEITUNG

Unter den im Rahmen der Hightech-Strategie für Deutschland definierten 17 Zukunftsfeldern finden sich sowohl die Nanotechnologie als auch Werkstofftechnologien. Beide sind als Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts anzusehen. Auf ihrer Basis werden bereits heute beträchtliche Umsätze erzielt, und auch für die Zukunft weisen sie erhebliches Innovations- und Wirtschaftspotenzial auf. Dies gilt in besonderem Maße für den Bereich der Nanomaterialien, die an der Nahtstelle beider Technologien angesiedelt sind. Wegen ihrer außergewöhnlichen mechanischen und elektrischen Eigenschaften werden innerhalb dieses Bereiches Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) derzeit als das kommerziell vielversprechendste Material eingeschätzt.

Nanotechnologie und Werkstofftechnologien als Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts

Die meistdiskutierten Anwendungen reichen von Verbundmaterialien über neuartige Sensoren, Elektrodenmaterialien, Gas- und Energiespeicher bis hin zu neuen Displaytechnologien, Beleuchtungselementen und neuartigen nano-elektronischen Bausteinen. Aber auch in weiteren Bereichen, wie etwa der Nanomechanik (MEMS/NEMS), der Membrantechnologie und dem biomedizinischen und medizintechnischen Bereich ist ein verstärktes Forschungsinteresse festzustellen. Eine Relevanz des Themenfeldes ergibt sich für eine Vielzahl verschiedener Branchen.

Potenziale von Kohlenstoff-Nanoröhren

Parallel zur sich ausweitenden Verbreitung CNT-basierter Materialien und Technologien rücken zunehmend auch Aspekte der Bioverträglichkeit in den Fokus des Interesses. Hier ist im Rahmen von Biokompatibilitäts- und Toxizitätsuntersuchungen im Nanomaterialbereich eine weltweit verstärkte Forschungstätigkeit zu verzeichnen.

Aufgrund der großen Anwendungsbreite und des sich mit dieser Materialklasse abzeichnenden wirtschaftlichen Potenzials ist international eine seit Jahren hohe und sich zunehmend intensivierende Forschungs- und Entwicklungsaktivität festzustellen, die neben einer Vielzahl von Labor- und Prototypen auch bereits zu ersten kommerziellen Produkten geführt hat. Treiber dieser Entwicklung sind Forschungsinstitutionen und Unternehmen vor allem in den USA und in Ostasien, wobei insbesondere in China ein in den letzten Jahren stark ansteigendes Engagement zu verzeichnen ist.

Starke internationale Forschungsaktivitäten

Im Gegensatz zu dieser internationalen Entwicklung stellte sich der Anteil Deutschlands hinsichtlich der F&E-Tätigkeiten bislang eher unterdurchschnittlich dar. So liegt das Publikations-, vor allem aber das Patentaufkommen im Bereich der Kohlenstoff-Nanoröhren im internationalen Vergleich seit Jahren deutlich zurück. Auch im Vergleich zu deutschen Aktivitäten in anderen Technologiefeldern, wie beispielsweise anderen Bereichen der Nanotechnologie, nimmt sich etwa der Anteil deutscher Patentanmeldungen auf dem Gebiet der CNTs gering aus. Insgesamt wurde das Technologiefeld in Deutschland bislang nur mit unterdurchschnittlicher Intensität bearbeitet.

Bislang vergleichsweise geringe F&E-Tätigkeiten in Deutschland

Forcierung der
Forschung in
Deutschland durch
„Innovationsallianz
CNT“

Dieser Situation wurde seitens des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) seit Mitte 2008 mit der Innovationsallianz CNT Rechnung getragen. Im Rahmen dieses über vier Jahre laufenden Programms werden bis zu 280 Mio. € in Forschung und Entwicklung im CNT-Bereich investiert, wobei sich die direkte Projektförderung auf etwa 40 Mio. € beläuft. Adressiert werden für den Standort Deutschland besonders relevante Anwendungen.

In Ergänzung bereits früher durchgeführter Analysen wurde die Situation Deutschlands im internationalen Vergleich zum Anlass genommen, eine umfassende Darstellung der Technologievarianten sowie eine Bewertung der Innovations- und Anwendungspotenziale verschiedener CNT-Technologien zu erstellen. Hierfür wurde auf eine Reihe unterschiedlicher Informationsquellen zurückgegriffen:

Methodik

Literatur-
recherche und
Newsmonitoring

Marktanalysen

Die vorliegende Studie basiert auf intensiven Fachliteraturrecherchen sowie einem systematischen Newsmonitoring in den letzten Jahren veröffentlichter Nachrichten, Meldungen und Interviews zum Themengebiet. Für den Monitoringprozess wurde vor allem auch auf das in der Abteilung „Zukünftige Technologien Consulting“ entwickelte Archivsystem „Futurepool“ zurückgegriffen. Zur Einschätzung des wirtschaftlichen Potenzials wurde zudem eine Reihe aktueller Marktanalysen von Business Intelligence Unternehmen ausgewertet.

Parallel hierzu wurde eine bibliometrische Erhebung der in den zurückliegenden Jahren veröffentlichten Fachpublikationen sowie eine Auswertung der erfolgten Patentanmeldungen vorgenommen. Um die Situation Deutschlands im internationalen Vergleich darzustellen, wurde die Zahl der Publikationen und Patentanmeldungen sowohl zeitlich als auch länderspezifisch aufgeschlüsselt. Zur Durchführung einer thematischen Clusteranalyse wurden die Patentanmeldungen zudem nach Themenfeldern aufgeschlüsselt. Die Patentauswertung erfolgte mit den Datenbanken WPINDEX (Derwent World Patent Index) und USPATFULL (US Patents Full Text), die Publikationsanalyse auf der Basis von SCISEARCH (Science Citation Index), die als Datenbank im natur- und ingenieurwissenschaftlichen Bereich ein breites Spektrum an wissenschaftlichen Zeitschriften aufweist.

Forschungs-
förderung

Zusätzlich wurde die Situation der öffentlichen Förderung von F&E-Aktivitäten im Themenbereich Kohlenstoff-Nanoröhren für Deutschland, die europäische Union, die USA, Japan und die Volksrepublik China detailliert untersucht. Zur Erhebung der geförderten Projekte wurden die zur Verfügung stehenden Datenbanken und Informationssysteme genutzt. Die Daten zu den asiatischen, insbesondere den chinesischen Förderprogrammen basieren ergänzend auf Informationen von Kontaktpersonen, die mit entsprechenden Recherchearbeiten beauftragt wurden.

Von entscheidender Bedeutung für die Bewertung der Innovations- und Anwendungspotenziale der verschiedenen CNT-Technologien sowie der Einschätzung der Situation Deutschlands im internationalen Vergleich waren Befragungen zahlreicher Experten deutscher Institute und Unternehmen. Sie wurden auf der Basis fachlicher Interviews telefonisch oder in persönlicher Begegnung konsultiert.

Experten-
interviews

2 KOHLENSTOFF-NANORÖHREN

2.1 Modifikationen des Kohlenstoffs

Graphit und Diamant sind die beiden in der Natur vorkommenden Modifikationsformen des Kohlenstoffs. Graphit besteht aus übereinander geschichteten Lagen aus Kohlenstoffebenen (Graphen). In den einzelnen Graphen-Schichten sind die Kohlenstoffatome in einer Struktur vernetzter Sechsecke angeordnet. Zwischen den einzelnen Graphen-Schichten besteht nur eine geringe Kopplung (sp^2 -Hybridisierung). Jedes C-Atom weist Bindungen zu seinen drei nächsten Nachbarn auf. Das vierte Elektron ist delokalisiert und führt zu einer metallischen Leitfähigkeit innerhalb der Ebenen. Im Diamant binden die Kohlenstoffatome in tetraedrischer Form kovalent an jeweils vier benachbarte Atome (sp^3 -Hybridisierung). Alle vier Elektronen werden für die chemischen Bindungen gebraucht, so dass Diamant ein elektrischer Isolator ist.

Graphit und Diamant

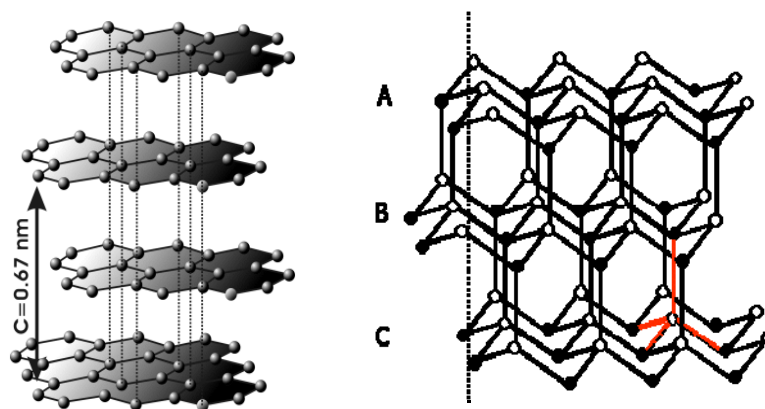


Abb. 2.1-1: Kristallgitterstruktur von Graphit (links) und Diamant (rechts)

Die erste Publikation über eine dritte Modifikation des Kohlenstoffs erschien 1985 [Kroto, 1985]. Kroto und Smalley entdeckten sie bei der Laserverdampfung von Graphit. Sie stellten in massenspektroskopischen Messungen deutliche Maxima bei Massenzahlen fest, die Verbänden von 60 bzw. 70 Kohlenstoffatomen der Isotopenmasse 12 entsprachen. Nachfolgende Strukturuntersuchungen ergaben für C_{60} die symmetrische Form eines Fußballs und für C_{70} eine leicht oval gestreckte Struktur. Das C_{60} Molekül ist der mit Abstand bekannteste und am besten erforschte Vertreter dieser neuen Kohlenstoff-Modifikation und wurde zu Ehren des Architekten Richard Buckminster Fuller und in Anlehnung an dessen Kuppelbauten als „Buckminster-Fulleren“ bezeichnet.

Fullerene

Ein C_{60} Molekül bildet ein abgestumpftes 60-eckiges Ikosaeder mit je einem Kohlenstoffatom in den Eckpunkten. Diese sind über jeweils drei

in der Oberfläche liegende sp^2 -hybridisierte σ -Bindungen und schwächere π -Bindungen senkrecht zur Moleküloberfläche verbunden. Die Seitenflächen des C_{60} -Fullerens bestehen aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken. Weitere stabile Vertreter der Fullereene haben die Summenformeln C_{76} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{86} , C_{90} , C_{94} . Bei elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden jedoch auch Riesenkäfige mit mehr als 240 C-Atomen oder konzentrisch in einer „Zwiebelstruktur“ ineinander verschachtelte Fullereene beobachtet. Eine Gemeinsamkeit ist die Ausbildung von jeweils 12 Fünfecken [ZTC-Bd 2, 1993].

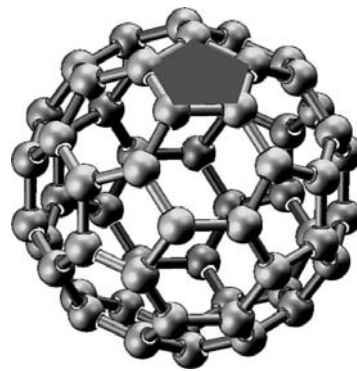


Abb. 2.1-2: Struktur des Buckminster-Fullerens (C_{60}). (Quelle: <http://www.staff.u-szeged.hu/~koszo/kepek/fulleren.jpg>)

Kohlenstoff-Nanoröhren

Eine vierte Modifikation des Kohlenstoffs bilden die sog. „Kohlenstoff-Nanoröhren“ (Carbon Nanotubes, CNTs). Es handelt sich um nanoskali-ge zylindrische Röhren, deren Wände wie bei den Fullerenen vollständig aus Kohlenstoff bestehen [ZTC-Bd 25, 1998], [ZTC-Bd 27, 1998]. Sie wurden 1991 in der NEC Forschungsabteilung von Sumio Iijima eher zufällig bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Fullerenen entdeckt [Iijima, 1991].

2.2 Aufbau und Eigenschaften

Die C-Atome der Kohlenstoff-Nanoröhren binden jeweils an drei benachbarte Atome (sp^2 -Hybridisierung) und bilden wie beim Graphit regelmäßige Sechseck-Strukturen aus. Die Röhrendurchmesser liegen meist im Bereich von 1-50 nm, jedoch lassen sich auch Röhren mit geringem Durchmesser herstellen. Die Röhrenlängen liegen überwiegend im μm -Bereich, können jedoch auch mehrere Millimeter erreichen. CNTs können in offener oder geschlossener Form vorliegen. Bei letzterer sind die Enden der Röhre mit fullerenartigen halbschaligen Kappen aus Kohlenstoffatomen verschlossen. Im Lichtbogenverfahren hergestellte CNTs sind stets geschlossen, während mit anderen Verfahren offene Röhren hergestellt bzw. geschlossene geöffnet werden können. Offene Nanoröhren können mit verschiedenen Materialien wie z. B. Edelgasen, Silber oder Blei gefüllt werden.

Die Nanoröhren werden entsprechend ihres Aufbaus in einschalige Nanoröhren (SWNTs, Single-Walled Nanotubes) und mehrschalige Nanoröhren (MWNTs, Multi-Walled NanoTubes) klassifiziert.

MWNTs bestehen aus mehreren konzentrisch ineinander geschobenen Nanoröhren. Sie können teleskopartig auseinandergezogen werden, wobei die innere Röhre fast reibungsfrei in der jeweils Größeren gleitet. MWNTs sind vergleichsweise einfach herzustellen, stellen aber letztlich ein Gemisch von Nanoröhren mit unterschiedlichen Formen und Eigenschaften dar. Darüber hinaus weisen MWNTs mehr Defekte auf als SWNTs, was sich negativ auf ihre mechanischen und elektrischen Materialeigenschaften auswirkt. Dennoch, basieren viele Anwendungen von Kohlenstoff-Nanoröhren, die kurz vor der Markteinführung stehen, auf MWNTs, da sie einfacher und kostengünstiger herzustellen sind

Multi-Walled Nano
Tubes (MWNT)

Als Sonderfall der MWNTs können doppelwandige Nanoröhren (DWNTs, Double-Walled NanoTubes) betrachtet werden. Sie werden in der Literatur verstärkt für einige spezifische Anwendungen wie z. B. mechanische Lager für zukünftige NEMS-Systeme diskutiert.

Die meisten der herausragenden mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften von Nanoröhren, die in der Literatur beschrieben sind, beziehen sich auf SWNTs.

Single-Walled
Nano Tubes
(SWNT)

SWNTs haben typischerweise einen Durchmesser im Bereich weniger Nanometer, erreichen jedoch im Verhältnis zu ihrem Querschnitt beträchtliche Längen, typischerweise im Bereich mehrerer Mikrometer. Es wurden auch schon SWNTs im Zentimeter-Bereich synthetisiert [Zhu, 2002]. Der strukturelle Aufbau von SWNTs leitet sich von einatomigen Graphit-Lagen (Graphen) ab, die man sich zu einem nahtlosen Zylinder „aufgerollt“ vorstellen kann. Dabei entscheidet die „Aufroll-Richtung“ bezüglich der Struktur der Graphit-Lage über den speziellen

Aufbau/Struktur

Typ der Nanoröhre und bestimmt wesentlich ihre elektrischen Eigenschaften.

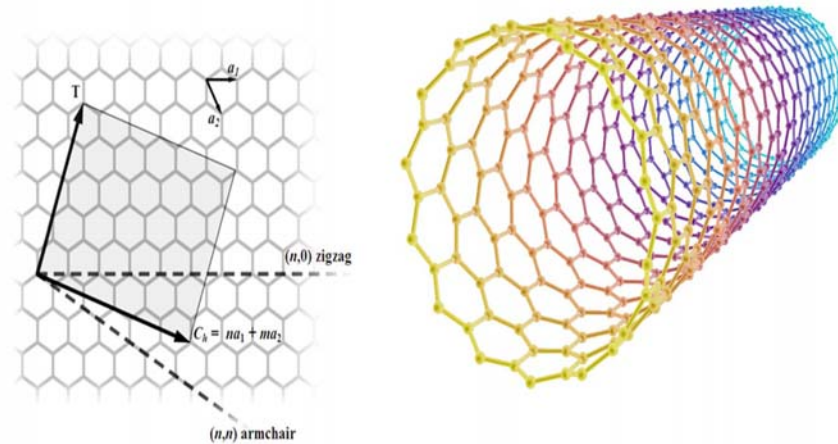


Abb. 2.2-1: Entstehung verschiedener SWNT-Konfigurationen aus einer Graphit-Lage. (Quelle: Wikipedia)

Abb. 2.2-1 illustriert die schematische Entstehung verschiedener SWNT-Konfigurationen aus einer Graphit-Lage. Die (n,m) -Vektorbezeichnung hat sich zur Beschreibungen der Richtungen innerhalb der Graphit-Lage etabliert. Aus der einem Vektor (n,m) folgenden fiktiven Aufroll-Richtung leitet sich die Bezeichnung der entstehenden SWNT Strukturen ab. Dabei hat sich im wissenschaftlichen Umfeld für den Spezialfall einer (n,n) -Struktur die Bezeichnung „armchair“ und für eine $(n,0)$ -Struktur die Bezeichnung „zig-zag“ durchgesetzt. Davon abweichende Konfigurationen werden als „chiral“ bezeichnet.

Mechanische
Eigenschaften

Im Vergleich zu Stahl sind SWNTs fast zwei Größenordnungen zugfester (Tab. 2.2-1). Diese Eigenschaft ist jedoch insofern missverständlich, als die Zugfestigkeit von Stahl als makroskopischer Werkstoff mit Nanoröhren als molekulare Verbindung verglichen wird. Die Herausforderung besteht also darin, aus SWNTs makroskopische Materialien, wie Fasern oder Folien, herzustellen, die vergleichbare Eigenschaften wie molekulare Nanoröhren aufweisen. Mit vergleichsweise geringem Aufwand ist es bereits nach wenigen Jahren Forschungsarbeit gelungen, Fasern und Folien aus Kohlenstoff-Nanoröhren herzustellen, deren Festigkeit in der Größenordnung von Spezialstählen, Kevlar oder Kohlefasern liegen. Forscher sehen die Möglichkeit, mit weiterer Entwicklungsarbeit die Stärke der Fasern um einen Faktor 10 zu erhöhen.

Material	Dichte [g/cm ³]	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [GPa]	Zugfestigkeit/Gewicht (normalisiert)
SWNT	1.4	542	65	462
MWNT	1.8	400	2.7	15
Karbonfaser	1.6	152	2.1	13
Stahl	7.6	207	0.7	1

Tab. 2.2-1: Eigenschaften von CNTs im Vergleich zu anderen Materialien. SWNTs zeichnen sich durch die Kombination von extrem hoher Zugfestigkeit und geringem Gewicht aus.

Die chemische Reaktivität von Kohlenstoff-Nanoröhren ist im Vergleich zu der von Graphit-Monolagen (Graphen) erhöht. Dies ist eine Folge der Krümmung der CNT-Oberfläche und der Abweichung von der für die sp²-Hybridisierung bevorzugten Planarität. Die End-Kappen sind typischerweise reaktiver als die Seitenflächen. Die Reaktivität ermöglicht eine kovalente chemische Modifikation der CNT-Oberfläche. Dadurch kann beispielsweise die Löslichkeit von Kohlenstoff-Nanoröhren in unterschiedlichen Lösungsmitteln beeinflusst werden [Niyogi, 2002]. Zudem sind die CNT-Oberflächen funktionalisierbar, wodurch den Nanoröhren Bedeutung beispielsweise in biomedizinischen Anwendungsbereichen („Drug-Delivery“ Systeme) oder auch der Sensorik zukommt.

Chemische Eigenschaften

SWNTs können hervorragende elektrische Leiter sein [Dekker, 1999]. Die erreichbaren Stromdichten liegen mit 10⁹ A/cm² etwa 1000-fach höher als bei Metalldrähten aus Kupfer oder Silber [Baughman, 2002]. Je nach ihrem strukturellen Aufbau (Chiralität) variiert ihre elektrische Leitfähigkeit. In der „armchair“-Konfiguration sind sie immer metallisch, als „zig-zag“ oder „chiral“ sind sie in Abhängigkeit vom Durchmesser zumeist halbleitend. Die Unterschiede in der Leitfähigkeit werden durch die molekulare Anordnung und die daraus folgende unterschiedliche Bandstruktur bzw. unterschiedliche Bandabstände verursacht [Avouris, 2002]. Einige Kohlenstoff-Nanoröhren sind zudem bei tiefen Temperaturen supraleitend.

Elektrische Eigenschaften

Die elektrische Leitung in metallischen SWNTs wird auch als „ballistisch“ bezeichnet, d. h. die Elektronen werden über Längenskalen von einigen µm nicht gestreut, bzw. erleiden keine Kollisionen mit den Gitteratomen der Kohlenstoffstruktur. Halbleitende SWNTs sind auf einer Länge von einigen hundert nm ebenfalls ballistisch leitend; ausreichend für die Verwendung in Feldeffekt-Transistoren (FET). Aufgrund dieser Leitungseigenschaften ist die Energiedissipation in den SWNTs gering. Zudem tritt in metallischen Nanoröhren keine Elektromigration auf, wodurch hohe Stromdichten erreicht werden können.

Ballistische Elektronenleitung

Hochfrequenz
verhalten

Die Erforschung der elektronischen Charakteristika von Kohlenstoff-Nanoröhren konzentrierte sich bislang weitgehend auf deren Gleichspannungs-Eigenschaften. Systematische Untersuchungen des zeitabhängigen Ladungstransports, dem für elektronische Anwendungen eine erhebliche Bedeutung zukommt, sind demgegenüber selten zu finden. Erst in jüngerer Vergangenheit adressierten Experimente auch das Hochfrequenz-Verhalten von CNT-Transistoren [Yu, 2005]. Dennoch befindet sich die HF-Forschung an Kohlenstoff-Nanoröhren noch im frühen Anfangsstadium, und weiterer Forschungsaufwand ist notwendig, um das Ladungstransportverhalten unter der Einwirkung schnell veränderlicher Felder zu ermitteln.

Thermische
Eigenschaften;
Anisotropie

Die spezifische Wärmeleitfähigkeit von CNTs, ist bei Raumtemperatur mit $6000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ erheblich höher, als die von Diamant ($2300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) oder Silber ($430 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$). Diese sehr gute thermische Leitfähigkeit gilt entlang der Röhrenachse; quer dazu sind Kohlenstoff-Nanoröhren thermische Isolatoren.

Elastizität bei hohen
Temperaturen

Bei hohen Temperaturen zeigen Kohlenstoff-Nanoröhren eine große Elastizität. Dies wird eindrucksvoll durch eine aktuelle Untersuchung der mechanischen Stabilität und thermischen Beständigkeit von CNTs am Boston College dokumentiert [Huang, 2006]. Dort gelang es, gemeinsam mit Wissenschaftlern des Lawrence Livermore National Laboratory und des MIT, Kohlenstoff-Nanoröhren bei einer Temperatur von 2000°C auf das Vierfache ihrer ursprünglichen Länge zu dehnen, ohne dass diese zerrissen. Offensichtlich bewirkt die hohe Temperatur einen ungewöhnlichen Anstieg der Elastizität der CNTs, die unter normalen Temperaturbedingungen sehr spröde und unelastisch sind.

Aufgrund ihrer besonderen mechanischen und elektronischen Eigenschaften gelten Kohlenstoff-Nanoröhren derzeit als das vielversprechendste Material der Nanotechnologie, insbesondere im Hinblick auf die Herstellung neuartiger Kompositmaterialien, elektronischer Bauelemente, Displays, Energiespeicher, Aktoren und Sensoren.

2.3 Produktionsverfahren von CNTs

2.3.1 Lichtbogenverfahren

Nanoröhren wurden zuerst bei der Produktion von Fullerenen im Lichtbogenverfahren beobachtet, einem Verfahren, das seitdem auch gezielt zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren genutzt wird. Bei diesem Verfahren erfolgt die Bildung der CNTs bei einer Bogenentladung in einer 1 bis 4 mm großen Lücke zwischen zwei Graphitelektroden. Die positive Elektrode wird bei diesem Prozess abgebaut während sich auf der negativen Elektrode kohlenstoffhaltige Ablagerungen aus Nanopartikeln, Graphitclustern und MWNTs bilden, die MWNT im Grammaßstab enthalten. Im Lichtbogen produzierte MWNTs sind perfekt gerade und weisen weniger Defekte auf als jene die mit anderen Produktionstechniken hergestellt werden.

Bogenentladung
zwischen Graphit-
elektroden

Werden Graphit und bestimmte Metalle co-evaporiert, so können auch SWNTs mit dem Lichtbogenverfahren hergestellt werden. Die Anode besteht dann aus einem Metall-Graphit-Komposit. Als Katalysatoren werden hauptsächlich Ni/Y und Co/Ni verwendet. Die Ausbeute an SWNTs liegt in der Größenordnung von 25 %.

Das Lichtbogenverfahren wird auch für die industrielle Produktion von SWNTs und MWNTs genutzt. Mit einer Produktionsrate von 100 g /h gilt das ökonomische Limit des Up-Scalings bereits als erreicht. Aber es wird noch weiter an einer Verbesserung der Selektivität des Verfahrens gearbeitet [Moravsky, 2005].

2.3.2 Laserverdampfung

1995 wurde in der Abteilung von Prof. Smalley an der Rice University Houston Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe eines Laserverfahrens, der sogenannten Laserverdampfung hergestellt. Bei diesem Verfahren wird mit einem Laser ein Graphit-Target verdampft, das sich in einem 1200 °C heißen Reaktionsrohr befindet. Dabei scheiden sich Kohlenstoffcluster auf einem gekühlten Kupferkollektor ab. Das Kondensat besteht aus MWNTs, Fullerenen und amorphen Kohlenstoff. Die produzierten MWNTs sind mit etwa 300 nm vergleichsweise kurz, die Anzahl der Schichten beträgt zwischen 4 und 24 mit einem inneren Durchmesser zwischen 1,5 und 3,5 nm. Werden Targets aus Graphit/Metall-Kompositen verwendet, so können mit dem Verfahren auch SWNTs hergestellt werden. Die SWNTs weisen einen Durchmesser von etwa 1 nm auf und sind 5–20 µm lang. Sie treten in Bündeln mit einem Durchmesser von 8 bis 200 nm auf und ihr Anteil am Kohlenstoffdeposit beträgt 20–40 %. Mit maximalen Produktionsraten von einigen 10 Gramm/h SWNTs gilt die Laserverdampfung als ungeeignet für die industrielle Herstellung von CNTs.

Verdampfung von
Graphit

2.3.3 CVD- und PECVD-Verfahren

Großtechnische
Herstellung

Die wichtigste Methode für die industrielle Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren ist das katalytische CVD-Verfahren (CVD = Chemical Vapour Deposition), hiermit lassen sich CNTs im Tonnenmaßstab produzieren. [Teo, 2003]. Werden bei diesem Verfahren konventionelle Wärmequellen eingesetzt, so spricht man von CVD, bei Einsatz von Plasmaquellen werden die Methoden als PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) bezeichnet.

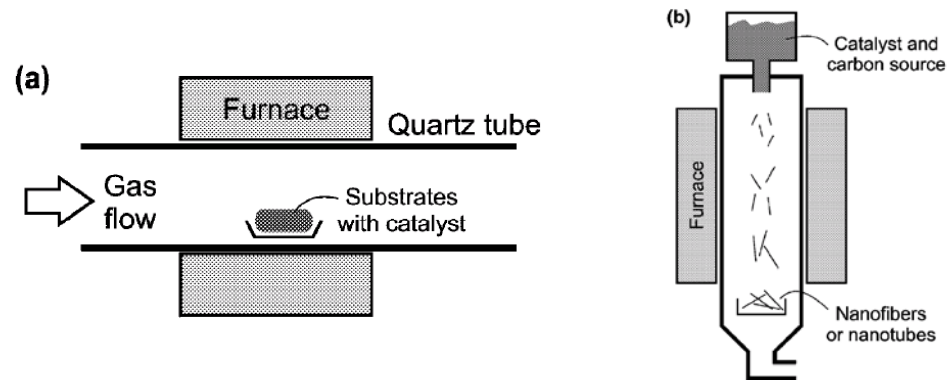


Abb. 2.3-1: CVD-Produktion von Kohlenstoff-Nanoröhren. A) Horizontale Reaktionskammer, wie sie in der Laborsynthese verwendet wird. B) Vertikaler Reaktor, wie er für die industrielle Produktion bereits heute eingesetzt wird, um CNTs im Tonnenmaßstab herzustellen.

CVD

Eine CVD-Anlage besteht aus einem auf über 500 °C erhitztem Quarzrohr, durch das ein kohlenstoffhaltiges Gas strömt, wie z. B.: CO, Acetylen oder Ethen. Zur Produktion der CNTs wird ein Substrat mit Katalysatorpartikeln in das Quarzrohr eingebracht. Alternativ kann ein gasförmiger Katalysatorprecursor auch über eine Düse in den Reaktor eingespritzt werden. Diese sogenannte Floating Catalyst Methode eignet sich insbesondere für die großtechnische Herstellung von CNTs im Tonnenmaßstab. Als Katalysatoren werden Fe, Ni, Co, und Mo eingesetzt. Bei den Floating Catalyst Methoden kann die Art der CNTs, die gebildet werden, über die Wahl des Katalysators und des kohlenstoffhaltigen Gases gesteuert werden. Wird Benzol als Kohlenstoffquelle und Ferrocene und Nickelocene als Katalysator verwendet, so entstehen MWNTs. Bei der Verwendung von Acetylen in Gegenwart von Metallocenen bilden sich hingegen SWNTs. CNI eines der führenden Unternehmen auf dem Gebiet der Herstellung von CNTs setzt den sogenannten „High-Pressure Carbon Monoxide“ Prozess (HiPCO) zur Produktion von CNTs ein, der 1999 von Prof. Smalley entwickelt wurde. Bei diesem Prozess erfolgt die Produktion von SWNTs unter Einsatz von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als Katalysatorprecursor und CO als Kohlenstoffquelle.

HiPCO-Verfahren

PECVD-Verfahren weisen den Vorteil auf, bei deutlich geringeren Temperaturen zu arbeiten im Vergleich zu CVD-Verfahren. Somit können CNTs bei Temperaturen von nur 120 °C hergestellt. Da die Zersetzung der Precursoren durch hoch energetische Elektronen in einem sonst kalten Plasma erfolgt, wird das Substrat geschont. Als Katalysatoren werden Fe, Ni, Co auf einem Glassubstrat verwendet. Die Plasma-Methode ist insbesondere interessant für die Herstellung von CNTs auf temperaturempfindlichen Substraten, wie sie z. B. bei der Produktion von Displays eingesetzt werden [Meyyappan, 2005].

PECVD: niedrige
Prozesstemperatur

Verfahren	MWNT	SWNT	Anmerkungen
Lichtbogen-Verfahren	✓	✓	Einfachste und billigste Methode SWNTs in größeren Mengen herzustellen. Die Methode wird von einigen Unternehmen für die industrielle Produktion von SWNTs angewendet
Laserverdampfung	✓	✓	Höhere Reinheit als mit dem Lichtbogenverfahren, aber sehr geringe Produktionsraten. Die Methode gilt als ungeeignet für die industrielle Produktion
CVD	✓	✓	Das am meisten für die industrielle Produktion von CNTs eingesetzte Verfahren
PECVD	✓	--	Besonders interessant für das strukturierte Aufwachsen von CNTs auf empfindlichen Substraten, z. B. für die Herstellung von Field Emitter Displays

Tab. 2.3-1: Gegenüberstellung der verschiedenen Herstellungsverfahren von Kohlenstoff-Nanoröhren.

2.3.4 Reinigung

CNTs enthalten immer Verunreinigungen, wie Katalysator-Metallpartikel und amorphen Kohlenstoff, unabhängig von dem Verfahren, mit dem sie hergestellt werden. So enthalten mit dem HiPCO-Prozess (siehe oben) erzeugte SWNTs bis zu 30 % Gewichtsprozent Eisen als Verunreinigung. Die Aufreinigung der CNTs erfolgt in zwei Stufen: In der ersten Stufe werden über eine Behandlung mit Salzsäure die Metallpartikel entfernt und in einer zweiten Stufe erfolgt die Entfernung von amorphem Kohlenstoff unter Einsatz eines Lufoxidationsverfahrens.

2.3.5 Industrielle Produktion von Kohlenstoff-Nanoröhren

Der weltweite Umsatz mit Kohlenstoff-Nanoröhren nimmt seit einigen Jahren rasant zu. So wurden 2001 CNTs im Wert von etwa 5 Mio. US\$ verkauft, während 2003 der Umsatz bereits 35 Mio. US\$ betrug und 2004 auf fast 200 Mio. US\$ anwuchs. Bis 2010 wird ein Volumen von über 1 Mrd. US\$ erwartet [Cientifica, 2005].

Rasante Zunahme
der Industrieproduktion

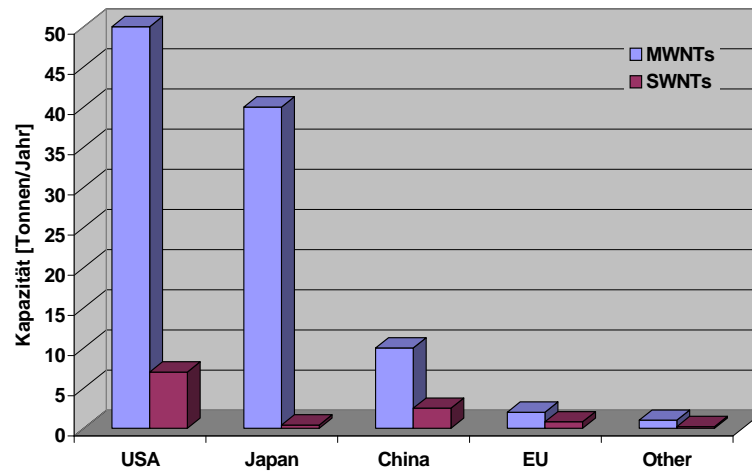


Abb. 2.3-2: Produktionskapazitäten von Kohlenstoff-Nanoröhren weltweit im Jahr 2004. MWNTs = Mehrschalige Kohlenstoff-Nanoröhren, SWNTs = Einschalige Kohlenstoff-Nanoröhren (Quelle, [Cientifica, 2004]).

MWNT:

Die Produktionskapazitäten von MWNTs betragen im Jahr 2004 knapp 100 Tonnen pro Jahr und erreichten 2007 bereits mehr als 250 Tonnen. Die Jahresproduktion von SWNTs betrug 2004 etwa 9 Tonnen und stieg bis 2007 auf 70 Tonnen an. Die USA sind der wichtigste Produzent von MWNTs. 2004 betrug der Marktanteil etwa 50 %, gefolgt von Japan mit etwa 40 % der weltweiten Produktionskapazitäten [Cientifica, 2004], [Freedonia, 2006].

Industrielle Produktion in Deutschland

In Deutschland produzieren heute vor allem die FutureCarbon GmbH in Bayreuth und Bayer MaterialScience Kohlenstoff-Nanoröhren in größerem Maßstab. Bayer MaterialScience betreibt derzeit zwei großtechnische Produktionsanlagen für CNTs. Die Anlagen haben eine Jahreskapazität von zusammen 60 Tonnen. Für das kommende Jahr ist der Bau einer weiteren Anlage mit einer Jahresproduktionskapazität von 200 Tonnen am Standort Leverkusen geplant. Mittelfristig, etwa bis 2012, sollen die Produktionskapazitäten auf bis zu 3.000 Tonnen ausgebaut werden.

Heute gibt es weltweit ca. 35 Unternehmen, die MWNTs in kleineren oder großen Industrievolumina herstellen. Zu ihnen gehören etwa die US-Firma Hyperion Catalysis, die französische Arkema, die belgische Nanocyl, Iljin Nanotech in Korea, Shenzhen Nanotech Port in China oder Mitsui in Japan. Eine Reihe dieser sowie weiterer Unternehmen plant derzeit ihre Produktionskapazitäten für Kohlenstoff-Nanoröhren drastisch auszubauen [Thayer, 2007]:

Die US-Firma Hyperion Catalysis war der erste Hersteller, der MWNTs in großen Industrievolumina produzierte. Die Produktionskapazität beträgt heute mehrere Dutzend Tonnen jährlich.

Einer der führenden „large-scale“ Hersteller ist die belgische Firma Nanocyl. Nanocyl betreibt seit 2005 eine Anlage mit einer Jahreskapazität von 40 Tonnen. Die Nanoröhren werden überwiegend nicht als Rohmaterial sondern in flüssiger Dispersion oder als thermoplastische Halbzeuge vermarktet. Nanocyl plant eine Produktionsausweitung, um die steigende Nachfrage zu befriedigen.

Ebenfalls seit 2005 betreibt das französische Unternehmen Arkema eine Pilotanlage zur Herstellung von MWNT. Derzeit beträgt die Produktionskapazität zwischen 10 und 30 Tonnen pro Jahr. Bis 2010 ist eine weitere Ausweitung der Produktion geplant.

Von Mitsui wurde in Japan 2003 eine Produktionsanlage für Kohlenstoff-Nanoröhren in Betrieb genommen, deren Kapazität mittlerweile 120 Tonnen beträgt. Die Anlage soll zudem den Preis für SWNTs drastisch reduzieren. Durch die Fusion der US-amerikanischen Firmen CNI und Unidym entstand 2007 der größte Hersteller von CNT. Die Produktionskapazitäten sollen mittlerweile bis zu 500 kg/Tag betragen.

Das 2006 gegründete kalifornische Start-up Unternehmen Cnano Technology plant auf der Basis eines modifizierten Herstellungsprozesses die Produktion extrem reiner Nanoröhren zu einem besonders niedrigen Preis. Eine Produktionsanlage in China wurde im letzten Jahr in Betrieb genommen.

Insgesamt ist bei einer Reihe von Unternehmen festzustellen, dass sie neben der Produktion des CNT Rohmaterials verstärkt auch Vorprodukte und Halbzeuge in Form von Dispersionen oder polymeren Compounds vermarkten.

SWNT:

Der Produktionsumfang für SWNTs macht nur einen Bruchteil der Menge der MWNT-Produktion aus. Dies liegt vor allem am schwierigeren Herstellungsprozess und der größeren Typenvielfalt bei SWNT (Durchmesser, Chiralität etc.). Dennoch haben einige industrielle Hersteller ihre Produktionskapazität für einwandige Nanoröhren zuletzt deutlich ausweiten können.

Bei den SWNTs dominieren die USA und China mit einem Produktionsanteil über 90 %, während der Produktionsanteil von Europa erheblich darunter liegt [Cientifica, 2004], [Freedonia, 2006]. Insgesamt ist der SWNT-Markt kleiner, und derzeit gibt es weltweit etwa 20 Unternehmen, die SWNT herstellen. Hierbei handelt es sich überwiegend um nordamerikanische Firmen wie , Carbon Nanotechnologies Inc. (CNI), Norman, SouthWest NanoTechnologies (SWeNT), Carbolex, Idaho Space Materials, die kanadische Raymor Industries u. a. [Thayer, 2007]

Beispiele Industrieller Produktion in anderen Ländern

Trend zu Vorprodukten

Beispiele industrieller SWNT-Produktion

Raymor führte 2007 für seine Produktion drei Reinheitskategorien ein. Sie entsprechen verschiedenen, der Produktion nachgeschalteten Aufreinigungsprozessen. Die Herstellung erfolgt über einen Hybridprozess aus CVD und Lichtbogenverfahren.

SWeNT hat inzwischen ein Umsatzvolumen von über 5 Mio. US\$ erreicht und investierte 2007 knapp 4 Mio. US\$ in eine Produktionsanlage, die auf der Basis eines Kohlenmonoxid-Disproportionierungsprozesses (CoMoCAT) in der Lage sein soll, SWNT hochselektiv in signifikanten Mengen herzustellen. Mit der Anlage soll eine Menge von etwa 1 kg pro Tag hergestellt werden können. Die Preise sollen je nach Qualität und Menge zwischen 50 und 500 US\$/g liegen.

Die NASA-Ausgründung Idaho Space Materials ist auf der Basis eines speziellen Lichtbogenverfahrens nach eigener Aussage in der Lage, SWNT mit einer Rate von bis zu 50 g pro Stunde herzustellen. Im Rahmen des gleichen NASA-Programmes nutzt die texanische Neugründung Nanotailor seit 2007 das gleiche Verfahren.

Die Firma CNI betreibt bereits seit einigen Jahren eine Produktionsanlage für SWNT. Seit 2005 bietet das Unternehmen zusätzlich auch doppelwandige Nanoröhren (DWNT) an. Die DWNTs können mit dem HiPCO-Verfahren in kg-Mengen hergestellt werden. Im Jahr 2007 wurde CNI von Unidym, einem Entwickler nanoröhrenbasierter Produkte für die Elektronikindustrie übernommen. Die Firma entwickelt unter anderem transparente Elektroden auf der Basis von CNT. Sie sollen längerfristig die verbreiteten, aber sehr teuren ITO-Elektroden ersetzen.

Auf europäische Seite sind es vor allem Nanocyl und die britische Firma Thomas Swan, die sowohl mehrwandige als auch einwandige Nanoröhren kommerziell anbieten.

Die wesentlichen Zielmärkte für SWNTs sind transparente Elektroden, Photovoltaik, Biosensoren, Drug-Delivery und Halbleiter. Insgesamt werden angesichts der Produktionsausweitungen und neuer, auf den Markt drängender Produzenten für die kommenden Jahre weiter fallende Preise erwartet.

2.4 Positionierung, Kontaktierung, Sortierung

CNT-Applikationen besonders im wissenschaftlichen Bereich erfordern die Handhabung einzelner Nanoröhren und deren gezielte Positionierung in Zielstrukturen. Dies gilt insbesondere für Prototypenanordnungen im Bereich der Nanoelektronik, z. B. bei der Gestaltung von CNT-basierten Dioden und Transistoren.

Zur Positionierung und Feinstrukturierung wird häufig auf Kraftmikroskope (AFM) zurückgegriffen, die mit ihren feinen Spitzen einzelne CNTs „greifen“ und transportieren können. Dabei bleibt die einzelne Nanoröhre durch van-der-Waals-Kräfte an der AFM Spitze hängen und läßt sich zur Zielstruktur, etwa einer elektronischen Kontaktstelle verbringen. Dort wird ein Röhrende mittels Elektronenstrahldeposition auf der Kontaktstelle „verschweisst“. Üblicherweise wird hierzu der fokussierte Elektronenstrahl eines Elektronenmikroskops verwendet. Das andere Ende der Nanoröhre wird auf eine zweite Kontaktstelle aufgebracht und dort ebenfalls verschweisst. Nach der Positionierung können elektrische oder mechanische Messungen ausgeführt werden [Daenen, 2003]. AFM-Methoden werden überwiegend in der Grundlagenforschung und zur Herstellung von Prototypen und Labormustern eingesetzt. Aufgrund ihrer geringen Prozessgeschwindigkeit scheiden sie für eine zukünftige industrielle Massenherstellung CNT-basierter Strukturen aus.

AFM-basierte
Feinpositionierung

Bio-molekulare Ansätze zur Positionierung einzelner Kohlenstoff-Nanoröhren werden am Weizman Institut in Israel [Hazani, 2004], dem Israel Institute of Technology [Keren, 2003] und der TU Delft [den Dulk, 2004] verfolgt. Hierbei wird die CNT-Oberfläche funktionalisiert und die Nanoröhre an einen DNA-Einzelstrang gekoppelt. Die Selbstorganisationsfähigkeit von DNA (passgenaue DNA-Hybridisierung an den vorpositionierten Gegenstrang) und darauf basierende Konstruktionsprinzipien wurden bereits vielfach beschrieben [ZTC-Bd 38, 2002], [ZTC-Bd 48, 2003], [ZTC-Bd 55, 2004]. Mit ihrer Hilfe können Nanoröhren exakt an die Elektroden gekoppelt werden. Statt DNA kann auch PNA („peptide nucleic acid“, ein DNA-analoges Molekül) eingesetzt werden.

Biomolekulare
Positionierung

Auf die Selbstorganisationsfähigkeit biologischer Moleküle wie DNA und assoziierender Proteinen zielte auch das BMBF geförderte Verbundprojekt „Selbstorganisation von Kohlenstoff-Nanoröhren für die Nano- und Mikroelektronik (SONNE)“. Als Projektpartner konnten die Siemens AG und die Universitäten Bochum, Dresden und Erlangen die Assemblierung und lokalisierte Abscheidung von CNTs, sowie die Funktion CNT-basierter Feldeffekt-Transistoren demonstrieren. Weiterer Forschungsbedarf besteht hinsichtlich der Optimierung dieser selbstassemblierenden Transistoren und der detaillierten Klärung, inwieweit sich die Transistoren als Biosensoren und Drucksensoren einsetzen lassen.

Selbstorganisation
von CNT

Kontaktwiderstand

Zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit CNT-basierter Transistoren kann der Kontaktwiderstand durch Ausglühen der Kontaktstelle bei hohen Temperaturen in inerter Atmosphäre reduziert werden. Daneben spielt auch die Geometrie der Kontakte eine wichtige Rolle. Eine „nadelartige“ Elektrode weist an ihrer Spitze und damit am Elektrode-CNT-Übergang ein im Vergleich zu flächigen Elektroden sehr viel stärkeres elektrisches Feld auf, welches die Schottky-Barriere (Potentialstufe) minimiert und so die Leistungsfähigkeit des Transistors weiter verbessern kann.

Die Elektrodenkontaktierung in CNT-FETs wird typischerweise mit lithographischen Verfahren aufgebaut. Dabei werden entweder statistisch auf einem Si-Substrat verteilte Nanoröhren kontaktiert, oder die Röhren werden mit einem Kraftmikroskop einzeln ausgerichtet. Da im Vorfeld eines Experimentes im statistischen Verbund nicht zwischen leitenden und halbleitenden Nanoröhren unterschieden werden kann, unterliegt die Funktionsfähigkeit eines CNT-FETs weitgehend dem Zufall [Baughman, 2002]. Zwar konnte bei IBM demonstriert werden, dass es möglich ist, aus einer einzelnen MWNT sukzessive einzelne SWNT-Schichten herauszuziehen und diese auf ihre Leitfähigkeit zu überprüfen, bis die gewünschte Eigenschaft vorliegt, jedoch ist dieses Verfahren noch sehr unausgereift und für die Massenproduktion ungeeignet [Collins, 2001].

Stabile Produktion
CNT-basierter
Transistoren

Bereits 2003 konnte bei NEC nach eigenen Angaben eine stabile Produktionstechnologie für CNT-basierte Transistoren realisiert werden [NEC, 2003]. Sie beruht auf einem CVD-Verfahren mit dem CNTs gezielt und kontrolliert auf einem Si-Substrat mit exakt vorpositionierten Katalysatoren aufgewachsen werden. Daneben konnten Elektroden mit extrem geringem Kontaktwiderstand erstellt werden. So hergestellte Transistoren können eine 10- bis 20-fach höhere Operationsgeschwindigkeit als konventionelle Si-MOSFETs erreichen. Derzeit befinden sich die Arbeiten noch im Forschungsstadium, bei NEC ist man jedoch zuversichtlich, bis 2010 einen Massenproduktionstauglichen CNT-Transistor realisieren zu können.

Separation/
Sortierung

Bei der Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren entsteht ein Gemisch aus halbleitenden und metallischen Röhren. Die Schwierigkeit in der Bereitstellung „sortenreiner“ Nanoröhren stellt für viele Anwendungen eine der Haupthürden zur Verwendung von CNTs dar. Am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe wurde 2003 ein Verfahren zur dielektrophoretischen Separation beider Phasen entwickelt. Hierzu werden die typischerweise bei der Herstellung auftretenden CNT-Agglomerate durch Ultraschallbehandlung in Seifenlösung zunächst verteilt. Die Lösung wird danach in ein inhomogenes elektrisches Wechselfeld eingebracht. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften halbleitender und metallischer Röhren erfolgt bei einer Feldfrequenz von ~ 10 Mhz eine Auftrennung der Röhrentypen und eine Abscheidung der metallischen CNTs an den Elektroden. Die Halbleitenden verbleiben in der Lösung [Krupke, 2003].

Ein anderer Ansatz zur Trennung metallischer und halbleitender CNTs wurde in einer Zusammenarbeit von DuPont, der University of Illinois und des MIT mit Hilfe von einzelsträngiger DNA (ssDNA) durchgeführt. Dabei fand man heraus, dass sich spezielle ssDNA-Sequenzen in einer helikalen Struktur so um die Nanoröhren anordneten, dass die elektrostatischen Eigenschaften des entstandenen DNA-CNT-Hybrids von den elektronischen Eigenschaften und dem Durchmesser der Röhre abhängen. In einem chromatographischen Verfahren werden CNT-Fractionen separiert, wobei in den ersten Fractionen metallische Röhren überwiegen, während sich halbleitende CNTs in den späteren Fractionen anreichern [Zeng, 2003].

Sehr aktuelle Forschungsergebnisse des Clarendon Labs in Oxford und der Nanyang Technological University of Singapore zeigen eine Möglichkeit auf, Nanoröhren auf der Basis ihrer spezifischen Chiralität und damit ihrer Leitfähigkeit selektiv anzureichern. Als Grundlage dient Fluoren, das sich mit zugefügten aromatischen Gruppen und CH₂- und CH₃-Seitenketten zu einer flächigen Polyfluoren-Monolage ausformt. An die spezifisch gefurchte Oberflächenstruktur binden selektiv nur solche Nanoröhren, die eine korrespondierende Oberflächenfurchung aufweisen, welche wiederum chiralitätsabhängig ist. Die Bindung passender SWNT an das Polyfluoren-Sheet initiiert dann einen Aufrollprozess, wobei eine SWNT je nach Durchmesser (0,5 nm - 1,4 nm) von drei bis vier Polyfluoresketten eingehüllt wird. In weiteren Entwicklungen wird versucht, chiralitätsspezifisch angereicherte Nanoröhren mit weiteren polymerischen Substraten in Wechselwirkung treten zu lassen, um z. B. Nanokomposite mit spezifischen Eigenschaften zu erzeugen [Nish, 2007], [Chen, 2007].

Einbettung in
Polymer-Sheets

Bereits 2001 wurde bei IBM ein spezielles Verfahren zur Herstellung CNT-basierter Feldeffekttransistoren (CNTFET) entwickelt. Für Transistoranwendungen ist es zwingend notwendig, nur halbleitende Röhren einzusetzen. Da bei den gängigen Produktionsverfahren keine „sortenreinen“ Nanoröhren anfallen, wurden in einem Fertigungsprozess Transistoren aus dem statistischen CNT-Gemisch gefertigt. In einem Verfahren, das als „konstruktive Zerstörung“ („constructive destruction“) bezeichnet wird, werden die metallischen Nanoröhren nachträglich durch angelegte Spannungspulse zerstört (Kap. 3.1.2).

„Konstruktive
Zerstörung“

2.5 Toxizität und Biokompatibilität

Expositionswege

Werden Kohlenstoff-Nanoröhren in signifikanter Menge in die Umwelt freigesetzt, so können sie die Entwicklung von Mikroorganismen, Pflanzen und Tieren beeinflussen. Zudem können Kohlenstoff-Nanoröhren über eine Vielzahl unterschiedlicher Wege, die von direktem Hautkontakt über Inhalation und Nahrungsmittelaufnahme bis zur beabsichtigten Injektion reichen, in den menschlichen Körper eindringen. Die Kombination der Thematik einer neuen Materialklasse mit verschiedenen Expositionspfaden bezüglich des menschlichen Organismus und einem weitgehend ungeklärten Verbreitungsverhalten in der Umwelt erzeugt ein komplexes Netzwerk wissenschaftlicher Fragestellungen, dessen Beantwortung sich derzeit noch in einem sehr frühen Stadium befindet.

Risikoanalyse

Die Verbreitung von CNT-Materialien findet derzeit noch nicht in großen Maßstäben statt. Eine Risikoanalyse nennt daher vor allem die Forscher selbst, deren Laborpersonal, sowie Personen, die in ihrem betrieblichen Arbeitsumfeld mit CNT-Material in Berührung kommen, als Hauptzielgruppe für ein spezifisches Gesundheitsmonitoring [Fiorito, 2006]. Hier ist u. a. die Frage zu klären, wie die Materialien die Gesundheitsverhältnisse am Arbeitsplatz beeinflussen, welche Wechselwirkungen im Körper auftreten und auf welchen Wegen das Nanomaterial in den Organismus eindringt. Überdies müssen die Toxizitätsaspekte von Kohlenstoff-Nanoröhren im Zusammenhang mit spezifischen Materialcharakterisierungen beurteilt werden, da sonst Expositionspfade und Toxizitätsmessungen nicht korrekt interpretiert werden können.

Eine Bestimmung der Toxizität von Kohlenstoff-Nanoröhren ist sehr komplex, da Oberflächencoating, Anwesenheit von Metallkatalysatorresten (z. B. Eisen, Nickel) oder Graphit, spezifische Dispersionseigenschaften und eine Reihe weiterer Parameter das Verhalten der Partikel stark beeinflussen. Überdies tendieren CNTs aufgrund starker Van-der-Waals-Wechselwirkungen zur Agglomeration, eine Eigenschaft, die die Bioverträglichkeit des Nanoröhrenmaterials entscheidend mitbestimmt. Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Übertragbarkeit von Tierversuchen. So erwiesen sich Ratten als besonders sensitiv gegenüber CNT-Inhalation, und eine Extrapolation der Ergebnisse auf den menschlichen Organismus ist nicht ohne weiteres möglich [Fiorito, 2006].

2.5.1 Toxizität von CNTs

Eine Reihe von Studien, die in den vergangenen Jahren durchgeführt wurden geht von einem prinzipiellen gesundheitsgefährdenden Potenzial von Kohlenstoff-Nanoröhren besonderes bezüglich Personen der genannten Hauptzielgruppen aus. Die durchgeführten Arbeiten beziehen sich hauptsächlich auf Lungentoxizität, Hautreizungen und Zytotoxizität [Smart, 2006], aber auch auf die metabolische Verarbeitung von Kohlenstoff-Nanoröhren im Organismus. Der Großteil der Untersuchungen be-

ruht auf Versuchstier- und Zellkulturexperimenten. Es wurden aber auch Tests an Versuchspersonen durchgeführt.

Die Verbreitung von Kohlenstoff-Nanoröhren mit der Atemluft wird übereinstimmend als der wahrscheinlichste und gefährdendste Expositionspfad angesehen. Entsprechend konzentriert sich ein Großteil der durchgeführten Studien der letzten Jahre auf den Bereich der inhalativen Aufnahme von CNT-Material und dessen Lungentoxizität.

Lungentoxizität

Eine von Huczko et al. im Jahr 2001 ausgeführte Untersuchung, bei der die Lungenfunktion von Meerschweinchen getestet wurde, in deren Bronchialsystem unaufgereinigte CNTs verabreicht wurden, ergab keine negative Beeinflussung und keine signifikanten Abweichungen von einer Kontrollgruppe, die mit CNT-freiem Ruß behandelt wurde. Unklar bleibt in der Studie, ob SWNTs oder MWNTs verwendet wurden [Huczko, 2001]. Die Ergebnisse konnten in einer Folgestudie der gleichen Arbeitsgruppe nicht reproduziert werden. Im Gegensatz zur ersten Untersuchung wurden in histopathologischen Untersuchungen der Labortiere nach 90 Tagen abnorme Lungenveränderungen und Gewebeschädigungen festgestellt [Huczko, 2005].

Ein ähnliches Ergebnis zeigen Untersuchungen von Lam et al., die die Lungentoxizität von gereinigten und ungereinigten SWNTs aus verschiedenen Herstellungsverfahren an Mäusen testeten. Alle SWNT-Proben führten zu dosisabhängigen Schädigungen des Lungengewebes und zu Granulombildung unabhängig vom Grad der Verunreinigung mit Metallkatalysatorresten. Die Sterblichkeitsrate lag jedoch bei SWNT-Proben mit Nickelresten besonders hoch [Lam, 2004].

Weitere, vom experimentellen Ablauf ähnlich gelagerte Untersuchungen an Ratten führten zu lang anhaltenden entzündlichen Reaktionen, verstärkter Zellproliferation im befallenen Gewebe und Granulombildung [Warheit, 2004], [Muller, 2005].

Ein unkritischeres Bild ergibt sich aus einer Untersuchung der University of Illinois hinsichtlich der metabolischen Verarbeitung von CNTs. Mittels Radioaktivitäts-„Tracing“ per Gamma-Szintigraphie wurde der Weg wasserlöslicher, mit einem radioaktiven Label funktionalisierter SWNTs durch einen Säuger-Organismus verfolgt. Nach intravenöser Verabreichung stellte man keine Einlagerung in Organen des reticuloendothelialen Systems wie Leber oder Milz fest. Überdies wurden die Nanoröhren innerhalb weniger Stunden über die Nieren aus dem Blutkreislauf ausgeschieden. Elektronenmikroskopische Messungen an Urinproben ergaben zudem die Ausscheidung „intakter“, nicht zersetzter Nanoröhren [Singh, 2006].

Metabolismus

Untersuchungen zu hautreizendem Potenzial und dermatologischer Gefährdung sind bislang wenig umfangreich. Eine von Huczko et al. durchgeführte Untersuchung an 40 allergiedisponierten Testpersonen, die mit einzelnen Hautbereichen einer wässrigen Suspension nicht aufgereinigter

Dermatologische
Verträglichkeit

CNTs für 96 Stunden ausgesetzt wurden, ergab keine Reizungserscheinungen und keine negative Abweichung bezüglich mit CNT-freien Rußpartikelproben durchgeführten Kontrollmessungen [Huczko, 2001a]. Der Studie zufolge sind bezüglich Hautkontakten keine besonderen Sicherheitsvorkehrungen erforderlich.

Neuere Untersuchungen an menschlichen epidermalen Keratinozyten kommen hier zu abweichenden Ergebnissen [Shvedova, 2003], [Monteiro-Riviere, 2005] (siehe unten). Allerdings handelt es sich bei den durchgeführten Experimenten um in vitro Tests an Hautzellen, deren Übertragbarkeit auf in vivo Situationen nicht abschliessend geklärt ist.

Obgleich direkte, langanhaltende Hautexposition mit CNT-Rohmaterial als ein weniger wahrscheinlicher und damit minder gefährlicher Expositionspfad gilt, erscheint aufgrund der derzeit uneinheitlichen Untersuchungslage weiterer F&E-Bedarf in diesem Bereich notwendig.

Zytotoxizität

Die Frage der Zytotoxizität von Kohlenstoff-Nanoröhren wurde seit 2003 in mehreren Studien behandelt. So wurden die von Shvedova et al. präparierten epidermalen Keratinozyten ungereinigten SWNTs ausgesetzt und zeigten morphologische Veränderungen der Zellstruktur und eine verminderte Überlebensrate infolge der Bildung von freien Radikalen und Peroxiden. Hauptverantwortlich hierfür sind jedoch offenbar nicht die Nanoröhren selbst, sondern in den Proben befindliche Metallkatalysatorreste. Einen Einfluss auf die Ergebnisse scheinen jedoch auch Größe und Struktur der Nanoröhren zu haben [Shvedova, 2003].

Mit dem gleichen Hautzelltyp, jedoch mit MWNTs arbeiteten Monteiro-Riviere et al. Sie konnten den Einfluss von Katalysatorresten durch die Verwendung aufgereinigter Nanoröhren minimieren. In den Untersuchungen wurde eine vermehrte Produktion entzündungsfördernder Interleukine und eine verminderte Überlebensrate festgestellt. Die detektierten Zellschädigungen sind zeit- und dosisabhängig. Die Studie kommt zu dem Ergebniss, dass auch CNTs selbst zytotoxisch wirken [Monteiro-Riviere, 2005].

Ein entzündungsförderndes und zytotoxisches Potenzial ermittelten auch Muller et al., die den Einfluss von gereinigten MWNTs auf Alveolarmakrophagen (Fresszellen) in vitro untersuchten. Eine Inkubation der Zellen in mit MWNTs versetztem Zellmedium führte zu vermehrter Ausschüttung pro-entzündlicher Zytokine. Bezüglich der Zytotoxizität wird zudem eine Abhängigkeit von der Agglomerationsgröße in der Weise beschrieben, dass größere Aggregate aufgrund ihrer geringeren „Eindringfähigkeit“ weniger zytotoxisch wirken [Muller, 2005].

Ein ähnliches Bild zeigten Tests von Jia et al., die erhebliche toxische Wirkungen insbesondere von SWNTs auf Alveolarmakrophagen ergaben. So wurde die Phagozytose schon bei vergleichsweise geringer SWNT-Dosierung negativ beeinflusst und die Zellen zeigten Nekrose und Degeneration. Auch hier zeigen CNTs zudem eine von ihrer Geo-

metrie und Ausformung abhängige unterschiedliche Zytotoxizität und Bioaktivität. So verhielten sich SWNTs toxischer als MWNTs und Fullerenes. Unklar bleibt in der Studie jedoch, inwieweit die Dosisabhängigkeiten der Toxizität auf unterschiedliche Aggregationsgrade zurückzuführen sind [Jia, 2005].

Nicht bestätigt werden konnten die Ergebnisse von Jia et al. und Muller et al. in der Studie von Cherukuri et al., in der die Aufnahme von SWNTs durch makrophagenähnliche Maus J774-Zellen mittels IR-Fluoreszenzmikroskopie untersucht wurde. Hier konnte über die Dauer des Experimentes keine zytotoxische Wirkung festgestellt werden. Die SWNTs blieben auch nach der Aufnahme in die Makrophagen fluoreszent, was darauf hindeutet, dass die Zellen die Nanoröhren nicht aufbrechen oder auflösen können [Cherukuri, 2004]. Trotz der negativen Toxizitätsbestimmung dieses Experimentes muss berücksichtigt werden, dass ein nicht-aufbrechen körperfremder Kleinpartikel oft zu chronischer Makrophagenaktivierung und entzündlichen Wirkungen führt.

Vielfache Einflüsse zeigten SWNTs auch auf menschliche embryonale Nierenzellen (HEK293). Insbesondere wurden reduzierte Zellproliferation und Adhäsionskraft bei in-vitro Experimenten festgestellt. Daneben ließen sich unter anderem auch untypische Zellaggregationen und Apoptose (Zelltod) beobachten und die Signaltransduktion verringerte sich signifikant [Cui, 2005].

Reduzierte
Zellproliferation

Am schweizerischen materialwissenschaftlichen Forschungsinstitut Empa wurde im Rahmen des Projektes „NanoRisk“ ein Zellkultur Testverfahren zur Untersuchung möglicher Gefahren von Nanopartikeln entwickelt. Es sollen die Auswirkungen neuartiger nanotechnologischer Materialien auf den menschlichen Organismus analysiert werden. Im Rahmen der Studie wurden die Einflüsse unterschiedlicher Nanopartikel insbesondere auf die besonders empfindlichen menschlichen Lungenzellen untersucht. Getestet wurden Parameter wie Teilungsrate, Stoffwechsel Erscheinungsbild unter dem Mikroskop etc. Während oxidische Nanopartikel wie Siliziumoxid, Titanoxid, Ceroxid, Zirkonoxid etc. nicht oder nur geringfügig toxisch wirkten, erwiesen sich Kohlenstoff-Nanoröhren als stark zytotoxisch, insbesondere wenn sie sich zu größeren Agglomeraten zusammenlagerten und so phänotypisch Asbestfasern immer ähnlicher wurden. Die Toxizität nahm in den Experimenten mit abnehmender Agglomeratgröße ab [Empa, 2006]. In einer Lebenszyklusanalyse sollen demnächst konkrete Anwendungsbeispiele von Kohlenstoff-Nanoröhren von der Herstellung über die Fertigung von Produkten bis zur Entsorgung untersucht werden.

Lebenszyklusanalyse

2.5.2 Biokompatibilität von CNT-Materialien

Trotz zahlreicher Hinweise auf die zytotoxische Wirkung freier, nicht eingebetteter Kohlenstoff-Nanoröhren, unterstreicht eine Reihe von Stu-

dien die Bioverträglichkeit CNT-basierter Materialien. So wurden Untersuchungen über die Wechselwirkung von CNT-Materialien mit neuronalen Zellen, Osteoblasten, Fibroblasten, Antikörpern, Zellmembranen und Ionenkanälen durchgeführt.

Für eine Reihe dieser Studien wurden CNT-basierte nanostrukturierte Oberflächen mittels lithographischer Verfahren und Gasphasenabscheidung (CVD) hergestellt. Teilweise wurden Funktionalisierungen der CNT-Oberflächen mit verschiedenen Karboxyl- und Sulfonsäuren vorgenommen, um unterschiedliche ionische Ladungen des Substrates zu erreichen [Hu, 2004]. Auf die so präparierten Oberflächen wurden Zellen aufgebracht und ihr Wachstumsverhalten über verschiedenen Zeiträume beobachtet. Die Experimente zeigten überwiegend keine zytotoxischen Wirkungen, jedoch oft eine wachstumsfördernde Intensivierung der Zellproliferation im Vergleich zu auf konventionellen Substraten aufgetragenen Kontrollproben. Im Falle der Osteoblasten werden Kohlenstoff-Nanoröhren und -Nanofaser-Materialien aufgrund der Wachstumsförderung und der guten Bioverträglichkeit als Grundsubstrate für orthopädische Materialien diskutiert [Webster, 2004].

Unkritisch bezüglich des Verhaltens auf CNT-Substraten verliefen auch Experimente mit Maus-Fibroblasten [Correa-Duarte, 2004] und CHO-Zellen (Chinese Hamster Ovaries) [McKnight, 2003].

2.5.3 Bewertung

Die Möglichkeiten Anwendungen von CNTs oder CNT-basierter Materialien sind vielfältig und sowohl in wissenschaftlicher als auch in wirtschaftlicher Hinsicht sehr vielversprechend. Angesichts der in Zukunft erwarteten steigenden Verbreitung CNT-haltiger Materialien kommt der Frage der Biokompatibilität eine große Bedeutung zu.

Toxizitäts- und Bioverträglichkeitsuntersuchungen bilden derzeit noch ein sehr junges und unsystematisch bearbeitetes Forschungsfeld. Die bislang erzielten Ergebnisse stellen sich teilweise uneinheitlich dar und widersprechen sich bisweilen. Dennoch lassen sich aus ihnen Trends zur Gefährdungseinschätzung ableiten.

So kann eine prinzipielle lungengefährdende Wirkung freier Kohlenstoff-Nanoröhren angenommen werden. In ihrem Gefährdungspotenzial ist diese kritischer einzuschätzen als andere Kohlenstoffmaterialien wie Kohlenstaub, Ruß oder Fullerene. Im Vergleich zu Asbest stellen sich CNTs allerdings als weniger gefährlich dar [Smart, 2006].

Der Großteil der durchgeführten Studien bezüglich der Lungentoxizität beruht auf intratrachealer Verabreichung, bei der die CNT-Proben den Versuchstieren in Form eines Sprays direkt in die Luftröhre appliziert werden. Andere Verfahren verabreichen die Proben in den hinteren Rachenraum. Beide Inhalationsverfahren stimmen nicht mit der natürlichen, physiologischen Atmung überein, so dass sich auch angesichts der

Zellwachstum auf
CNT-strukturier-
ten Oberflächen

Nano-Biokompati-
bilität als neues
Forschungsfeld

hohen CNT-Dosierungen in den Tierexperimenten die Frage nach einer realistischen Übertragbarkeit auf den Menschen stellt. Derzeitige Prozessverfahren, wie sie von CNT-Herstellern durchgeführt werden, führen in der Umgebung der Fertigungsanlagen zu keinen signifikanten Luftbelastungen [Maynard, 2004]. Dennoch ist angesichts des prinzipiellen Gefahrgrades die Beachtung üblicher Sicherheitsvorkehrungen empfehlenswert.

Desweiteren läßt sich trotz teilweise unterschiedlicher Untersuchungsergebnisse eine zytotoxische Wirkung von Kohlenstoff-Nanoröhren vermuten. Der Grad der toxischen Wirkung hängt zum einen vom untersuchten Zelltyp ab; wissenschaftlich besonders interessant sind hier Lungenzellen als potenziell hauptbetroffenes Gewebe und Makrophagen. Zum anderen ist die Aufbereitung des applizierten CNT-Materials für die Toxizität von entscheidender Bedeutung. So beruht die festgestellte toxische Wirkung in einer Reihe von Untersuchungen vermutlich eher auf der Anwesenheit von Metallkatalysatorresten als an den CNTs selbst. Ähnliches gilt für den Grad der Agglomeration. Große, abestähnliche Faserverbünde wirken toxischer als fein verteilte CNTs. Eine Rolle spielt auch die Oberflächenfunktionalisierung. So wirken funktionalisierte CNTs im Allgemeinen weniger toxisch als unmodifizierte. Zusammen mit weiteren Ausformungsvarianten wie beispielsweise SWNT oder MWNT, offene oder geschlossene CNTs etc. entsteht ein außerordentlich großer Parameterraum mit entscheidenden experimentellen Einflüssen.

Toxizität durch
Katalysatorreste

In der Vielzahl der sich hieraus ergebenden Möglichkeiten ist somit vermutlich auch der Grund der teilweise widersprüchlichen oder nicht reproduzierbaren Untersuchungsergebnisse zu sehen.

Eine der Hauptproblematiken im Umfeld der CNT-Forschung und Anwendung ist die reproduzierbare Erzeugung definierten Nanoröhrenmaterials. Untersuchungen der Beschaffenheit und Qualität bestimmter Chargen sind teilweise aufwändig. Zudem sind typische toxikologische Labors nicht mit dem hierzu erforderlichen Instrumentarium ausgerüstet. Für weitere Untersuchungen ist deshalb neben einer Systematisierung der Experimente auch eine enge interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Toxikologie und Materialwissenschaften erforderlich. Aufgrund der dargestellten Situation wird weiterer Forschungsbedarf auf diesem Gebiet gesehen.

Interdisziplinari-
tät von Toxikolo-
gie und Material-
wissenschaft

Bezüglich der potenziellen Gefährdung von Menschen durch Kohlenstoff-Nanoröhren können laut Einschätzung führender Experten Gefahren für den Endverbraucher von CNT-Produkten derzeit ausgeschlossen werden. Die Hauptrisikogruppe bilden Laborpersonal und Menschen, die im Umfeld von CNT-Produktionsanlagen arbeiten. Hier ist die Gefährdungslage derzeit ähnlich zu beurteilen wie beispielsweise bei der Herstellung von Lacken, Lösungsmitteln, Halbleitermaterialien etc. oder der Exposition von Stäuben und Abgasen. Sicherheitsvorkehrungen, wie sie für die Herstellung und den Umgang mit anderen potenziell gefährdenden Stoffen

Geringe Gefähr-
dung für End-
verbraucher

gelten, sind leicht auf die Arbeit mit Kohlenstoff-Nanoröhren zu übertragen.

Verstärkte Forschungsförderung

Obgleich es zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine gesicherten Erkenntnisse über das Gefährdungspotenzial industriell hergestellter Nanopartikel bzw. Nanomaterialien gibt, müssen die wissenschaftlichen Grundlagen in diesem Bereich verbreitert werden. Diesem Umstand wird derzeit mit einer verstärkten Forschungsförderung Rechnung getragen. Exemplarisch seien hier das Leitprojekt „NanoCare“ und die Verbundprojekte „TRACER“ und „INOS“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung sowie das EU-FP6-Projekt „IMPART“ genannt.

Innerhalb der „Innovationsallianz CNT“ adressiert das im April 2008 gestartete Verbundprojekt „CarboSafe“ Fragen der Umwelt- und Bioverträglichkeit von Kohlenstoff-Nanoröhren sowie Aspekte der Sicherheit bei der Verarbeitung und Nutzung von CNT. „CarboSafe“ kann dabei in besonderer Weise auf Ergebnisse des Verbundprojektes „TRACER“ aufbauen, das sich seit 2006 speziell mit der Risikobewertung von Kohlenstoff-Nanoröhren befasst.

2.6 Thematisch benachbarte Forschungsgebiete

2.6.1 Graphen

2004 gelang es Wissenschaftlern des Institute for Microelectronics Technology, Chernogolovka (Russland) und der University of Manchester (UK) stabile monokristalline graphitische Schichten mit einer Dicke von nur wenigen Atomen unter Raumtemperaturbedingungen herzustellen [Novoselov, 2004]. Die Schichten stellten ein zweidimensionales Halbmetall mit einem leichten Überlapp der Valenz- und Leitungsbänder dar und zeigten einen starken ambipolaren elektrischen Feldeffekt.

In jüngster Zeit ist in der materialwissenschaftlichen Fachliteratur ein steigendes Interesse an einlagigem Graphit, sogenanntem *Graphen*, festzustellen. Als *Graphen* bezeichnet man einen planaren Monolayer aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff. Er besteht ausschliesslich aus hexagonalen Kohlenstoff-Strukturen; penta- und heptagonale Zellen stellen Defekte dar. Graphen ist entlang seiner flächigen Ausdehnungsrichtung außerordentlich fest. Die Steifigkeit entspricht mit etwa 1020 GPa dem Wert entlang den Basalebene von Graphit und erreicht fast die Werte von Diamant.

Aufbau

Graphen kann in größeren Mengen durch Exfolierung von Graphit (Aufspaltung in die Basalebene), gewonnen werden. Hierzu wird Sauerstoff in das Graphitgitter interkaliert, der dann partiell mit dem Kohlenstoff reagiert und eine intrinsische Abstoßung der Schichten bewirkt. Nach chemischer Reduktion können die Graphene in weiteren Schritten in Lösungen suspendiert und in Polymere, wie z. B. Polystyrol eingebettet werden [Stankovich, 2006]. Ähnlich CNT-basierten Polymerkompositen sind graphenbasierte Verbundwerkstoffe sowohl mechanisch stabil, als auch elektrisch und thermisch leitend. Allerdings lassen sich nach heutigen Einschätzungen Graphen-Komposite im Vergleich perspektivisch kostengünstiger und mit definierterer Qualität herstellen, so dass sie sich potenziell für Anwendungen wie etwa im Flugzeugbau eignen, die leichtgewichtige, elektrisch leitende Materialien hoher Stabilität erfordern. Weitere Applikationen für graphenbasierte leitfähige Kunststoffe könnten sich im Bereich der Solarzellen oder der Dissipation von Abwärme, wie sie z. B. in Computern und elektronischen Boards entsteht, ergeben.

Herstellung

Ähnlich wie im Fall der Kohlenstoff-Nanoröhren ist auch für Graphen eine kommerzielle Verwendung zuerst im Bereich der Verbundwerkstoffe zu erwarten. Dennoch werden Graphen-Schichten und nanoskalige Graphenbänder (GNR) derzeit auch auf ihre Verwendbarkeit in der Mikroelektronik erforscht [Avouris, 2007]. Im Vergleich zu Silizium bewegen sich Elektronen in Graphen nahezu kollisionsfrei, was eine erheblich reduzierte Abwärmeentwicklung, geringeren Energieverbrauch und vor allem schneller schaltbare Transistoren erwarten lässt. An einigen For-

Anwendungen

schungsinstituten wird an der lithographischen Bearbeitung einzelner Graphen-Schichten gearbeitet, die auf Siliziumkarbid aufgewachsen wurden [Noorden, 2006]. So gelang es einer Gruppe um Walter de Heer am Georgia Institute of Technology verschiedene Graphen-Strukturen, wie u. a. auch einen Transistor in der Größenordnung von 80 nm herzustellen. Die Forscher halten eine weitere Reduzierung auf 10 nm für realisierbar [zpenenergy, 2006]. Als Fernziel gilt die Erstellung ganzer integrierter elektronischer Schaltkreise auf kontinuierlichen Graphen-Sheets und die Etablierung einer auf Graphen beruhenden Mikroelektronik. Als potenzielle Vorteile gegenüber einer CNT-basierten Mikroelektronik werden die vergleichsweise leichtere und kostengünstigere Bearbeitung definierter Graphen-Strukturen durch Ätzverfahren angesehen, während sich die Organisation von Kohlenstoff-Nanoröhren auf Si-Chips sehr aufwändig gestaltet und mit hohen Kontaktwiderständen verbunden ist.

Allerdings handelt es sich bei der Graphen-Forschung um ein noch sehr junges Wissenschaftsfeld, das sich insbesondere bezüglich seiner Anwendungsmöglichkeiten in der Elektronik noch in einem frühen Grundlagenstadium befindet. Viele Probleme sind bislang noch ungelöst. So stellen sich die guten elektrischen Leitungseigenschaften insofern als Hürde dar, als sich reine Graphen-Strukturen nur sehr schwer halbleitend schalten lassen, was ihre Verwendung als potenzielle elektrische Schalter schwierig erscheinen lässt. Daneben erfordert die Verwendung im Elektronikbereich eine zuverlässige Produktion großer Mengen isolierter Graphen-Schichten. Deren Qualität gestaltet sich derzeit jedoch noch sehr unzureichend.

Nach heutigen Aussagen von Experten besteht für die Industrie überdies in den nächsten 10 bis 15 Jahren keine zwingende Notwendigkeit von der etablierten Silizium-Technologie abzurücken. Sollte die Silizium-Elektronik im Zuge der weiteren Miniaturisierung an die erwarteten Grenzen stoßen, stellen Graphen-Strukturen jedoch eine der möglichen Alternativen dar.

Neben der Integration in Verbundwerkstoffe und dem sich noch weit in die Zukunft erstreckenden Anwendungspotenzial in der Nanoelektronik dient Graphen in der Grundlagenforschung derzeit als Modellsubstanz für zweidimensionale Kristalle und die Darstellung zweidimensionaler Elektronengase. An der University of Manchester und am Georgia Institute of Technology wird Graphen u. a. zur Untersuchung quantenmechanischer Effekte, wie dem Quanten-Hall-Effekt eingesetzt. Es zeigte sich, dass aufgrund der Gitterstruktur des Graphens kollektive Elektronenbewegungen mit Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit möglich sind. Möglicherweise lassen sich mit dem Elektronenverhalten in Graphen-Schichten die Verhältnisse in dichten Plasmen simulieren [Noorden, 2006].

2.6.2 Nicht-CNT-basierte Nanoröhren

Neben Kohlenstoff lassen sich Nanoröhren auch aus anderen organischen und anorganischen Materialien herstellen [ZTC-Bd 25, 1998]. Obgleich Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) die bekanntesten und meist untersuchten Nanoröhren sind, auf die der mit Abstand größte Teil der Forschungsaktivitäten, Publikationen und Förderung entfällt, läßt sich auch anderen Röhrentypen ein Potenzial in der Nanotechnologie zuordnen.

Organische Nanoröhren können beispielsweise aus Cyclodextrinen, zyklischen Polypeptiden und anderen zyklischen Kohlenwasserstoffen synthetisiert werden. Dabei ergeben sich im Wesentlichen zwei Synthesemöglichkeiten:

- Stapeln von Ringen: Hierbei ordnen sich ringförmige Verbindungen, wie z. B. zyklische Octapeptide sukzessive zu Röhren übereinander, wobei der Zusammenhalt im Wesentlichen durch intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen gewährleistet wird
- Zusammenfügen vorgefertigter konvexer Teilstücke (z. B. 12-Collaren, bandförmige Cyclophane)

Der gezielte Einbau funktioneller Seitenketten ermöglicht die Synthese ionenselektiver Kanäle unterschiedlicher Größe. Anwendungen können sich als „Drug-Delivery“-Systeme, als Katalysatormaterialien, in der Molekular-Elektronik und Optik, sowie in der Filtrations- und Chromatographietechnologie ergeben.

Japanischen Wissenschaftlern am National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) gelang 2006 die Synthese verschiedener organischer Nanoröhren aus amphiphilen Molekülen. Mit dem nasschemischen Syntheseverfahren lassen sich definierte Innendurchmesser der Röhren von 40-200 nm erzielen. Als Hauptanwendungsbereich dieser „weißen Nanoröhren“ wird der Einschluß funktioneller biologischer Substanzen wie Proteinen, Nukleinsäuren, Viren, aber auch Metall-Nanopartikeln gesehen. Das massenproduktionstaugliche Verfahren, mit der Möglichkeit des gezielten Einschlußes und der langsamen Freisetzung großer Moleküle erscheint vielversprechend für eine Vielzahl industrieller Anwendungen. Vorstellbar sind etwa die langsame Freisetzung von Düngemitteln im Agrokulturbereich, die Entladung von Fetten und bestimmten Nährstoffen in Lebensmitteln, die gezielte Aufnahme von Allergenen, Drug-Delivery für bestimmte Target-Regionen Verabreichung von Insulin etc. [AIST, 2006].

Weitere Nanoröhrentypen bestehen aus anorganischen Materialien wie z. B. Nitriden (Bor-, Galliumnitrid), Sulfiden (Molybdän- und Wolframdisulfid, Kupfersulfid), Halogeniden (Nickel- und Cadmiumchlorid, Cadmiumiodid) oder Oxiden (Titan-, Silizium-, Mangan-, Vanadiumdioxid). Halloysit-Nanoröhren kommen als Verwitterungsprodukte

Organische Nanoröhren

„Weiße“ organische Nanoröhren/
Einschluss von Molekülen

Anorganische Nanoröhren

von Aluminosilikaten natürlicherseits in der Erdkruste vor. Nanoröhren können zudem auch aus Materialien hergestellt werden, die keine graphit- oder diamant-ähnliche Struktur aufweisen (z. B. Gold). Insgesamt wurden in den vergangenen Jahren mehr als 50 verschiedene Typen anorganischer Nanoröhren in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben [Halford, 2005].

Anorganische Nanoröhren;
Anwendungen

Potentielle Anwendungsbereiche ergeben sich jeweils aus ihren spezifischen Eigenschaften. So sind z. B. Arrays aus TiO_2 -Nanoröhren bezüglich der Effizienzsteigerung von Solarzellen und der Photolyse von Wasser unter UV-Beleuchtung vielversprechend. Spezielle Beschichtungen erlauben den Einsatz von Nanoröhren als Adsorptionssensoren, Elektrodenmaterial, Redox-Katalysatoren, Gasspeicher etc. Spezifische Dotierungen beeinflussen die Halbleitereigenschaften.

Anorganische Nanoröhren sind im Vergleich zu Kohlenstoff-Nanoröhren schwerer und haben eine geringere Zugfestigkeit. Allerdings halten sie großen Druckbelastungen stand. Dies eröffnet Verwendungsmöglichkeiten für stoßresistente Applikationen wie beispielsweise als Einbettungsmaterial in schußsicheren Westen.

Anorganische Nanoröhren;
Schmierstoffe

Anwendungen anorganischer Nanoröhren befinden sich derzeit überwiegend in sehr frühen Entwicklungsphasen. Kommerzielle Umsetzungen ließen sich bislang nur in geringem Umfang realisieren. Erste Vermarktungserfolge ergaben sich aus der Verwendung anorganischer Nanopartikel als Schmierstoffe für den Automotive- und Luftfahrtbereich. Entsprechende langjährige Studien u. a. des israelischen Weizman-Instituts mit fullerenartigen und Nanoröhren-Materialien aus MoS_2 und WS_2 [Rapport, 2005] führten zur Kommerzialisierung dieser Nanomaterialien als Schmiermittel unter der Bezeichnung „NanoLub“ durch die Firma „ApNano Materials“. Die Schmierstoffe, die mittlerweile zu Preisen von etwa 100 \$/kg produziert werden können, zeichnen sich durch eine hohe Verschleißresistenz und eine hohe Temperaturbeständigkeit aus.

Anorganische Nanoröhren; TiO_2 -
Arrays als Wasserstoffsensoren

Interessante Perspektiven könnten sich hinsichtlich einer Verwendung hochgeordneter Arrays aus TiO_2 -Nanoröhren als Wasserstoff-Sensoren ergeben. Einer Forschergruppe der Pennsylvania State University gelang 2002 die Herstellung solcher Strukturen durch Oxidation von Titan in einem elektrolytischen Prozess, bei dem sich ein „Nanoröhren-Wald“ in geordneter Form an der Anode abscheidet [Singh, 2002]. Es stellte sich eine außergewöhnlich große Sensitivität der TiO_2 -Nanoröhren-Arrays gegenüber Wasserstoff bei Raumtemperatur heraus [Varghese, 2004]. Eine der interessantesten Anwendungsmöglichkeiten sehen die Forscher im Life Science Bereich in der Früherkennung bakterieller Infektionen. Die Anwesenheit bestimmter Erreger im Organismus könnte bereits in frühem Stadium durch die Detektion geringer Wasserstoffmengen, die die Bakterien ausscheiden, nachgewiesen werden.

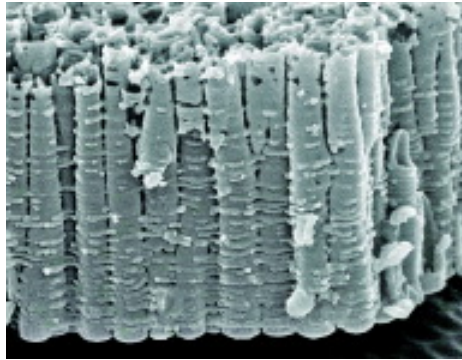


Abb. 2.6-1: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines TiO_2 -Nanoröhren-Arrays. Röhrendurchmesser etwa 100 nm. Quelle (Craig Grimes, Pennsylvania State University)

Neben diesen sensorischen Applikationen eignen sich die TiO_2 -Arrays auch für die Photolyse von Wasser. So erreichten Varghese et al. Photo-konversions-Effizienzen von mehr als 12 % bei Beleuchtung des Nanoröhren-Arrays mit Licht im Wellenlängenbereich 320-400 nm [Varghese, 2005].

Anorganische Nanoröhren; Photolyse mit TiO_2 -Arrays

Im Hinblick auf nanoröhrenbasierte elektronische Bauelemente kann sich die Verwendung anorganischer oder polymerer Nanoröhren mit definierter elektrischer Leitfähigkeit gegenüber CNTs als sinnvoll erweisen, da bei CNTs das simultane Auftreten metallischer und halbleitender Phasen die definierte Herstellung integrierter Strukturen erheblich beeinträchtigt. Eine Bedeutung kommt dabei Nanoröhren aus den direkten Nachbarelementen des Kohlenstoffs im Periodensystem zu. So sind beispielsweise BN-Nanoröhren unabhängig von Chiralität, Durchmesser oder der Anzahl der Röhren (MWNT) vollständig halbleitend [Chopra, 1995], während reine Bor-Nanoröhren einheitlich metallische Leitungseigenschaften aufweisen. Aufgrund erheblicher Schwierigkeiten bei der Synthese reiner Bor-Nanoröhren erscheint die Produktion größerer Mengen derzeit allerdings wenig wahrscheinlich, so dass dieser Röhrentyp keine sinnvolle Alternative zu CNTs darstellt. Als aussichtsreich könnten sich Bor-Nanoröhren jedoch in der Anwendung als Übergänge zwischen Kohlenstoff-Nanoröhren und Silizium-Elementen in elektronischen Strukturen erweisen. Zum einen weisen sie eine ähnliche Größe und Architektur wie CNTs auf, zum anderen haben sie eine natürliche Affinität zu Silizium, so dass sich der hohe Kontaktwiderstand reiner Kohlenstoffröhren unter Verdrahtung in mikroelektronischen Strukturen umgehen ließe [Halford, 2005].

Anorganische Nanoröhren; Elektronik

Perspektivisch kann anorganischen Nanoröhren eine Bedeutung als Komponenten in der Quantenelektronik zukommen. So werden dotierte einzelne BN-Nanoröhren als Nano-Elektromagnete diskutiert.

Anorganische Nanoröhren;
Life Sciences

Weitere Einsatzperspektiven für anorganische Nanoröhren können sich im Bereich der Life Sciences ergeben. Einige Röhrentypen wurden als potenzielle Drug-Delivery-Systeme und als Container für biologische Makromoleküle vorgeschlagen. 2003 gelang einer Forschergruppe der University of California in Berkeley die Synthese röhrenförmiger Nanokristalle aus verschiedenen Materialien, wie z. B. GaN oder SiO₂, die sie als künstliche Ionenkanäle in nanofluidischen Systemen einsetzten, um das Transportverhalten ionischer Lösungen in Zellmembranen zu simulieren und zu manipulieren [Karnik, 2005].

Generell läßt sich feststellen, dass sich kohlenstofffreie Nanoröhren überwiegend in frühen Forschungsstadien befinden und von marktfähigen Anwendungen zumeist noch weit entfernt sind.

3 CNT-ANWENDUNGEN; FORSCHUNG UND KOMMERZIALISIERUNG

3.1 Elektronik

Über 98,5 % der Halbleiterelektronik basiert auf der Siliziumelektronik. Der Grund für diesen Erfolg liegt in der fortschreitenden Miniaturisierung, die es seit Jahrzehnten ermöglichte die Leistungsfähigkeit eines ICs und die Anzahl der Bauteile auf einem Chip -bei gleichem Preis pro Chip- alle 18-24 Monate zu verdoppeln. Es gehört zu einer der viel diskutierten und spannendsten Fragen, wie lange diese Entwicklung, die als das Mooresche Gesetz bekannt ist, noch fortgesetzt werden kann.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich die Frage nach potenziellen Alternativen. Eine Alternative wird in der Nutzung einzelner Moleküle als elektronische Bausteine gesehen. Aufgrund ihrer elektrischen und thermischen Eigenschaften (siehe oben) sowie ihrer molekularen Dimension gelten Nanoröhren, speziell einschalige (SWNT) als aussichtsreiche Elemente für nanoelektronische Chip-Technologie und molekulare Elektronik. Entscheidend für Elektronikanwendungen sind ihre Strombelastbarkeit und ihre Wärmeleitfähigkeit.

Bislang wurden in Forschungslaboren verschiedene Elemente, wie Gleichrichter und Feldeffekt-Transistoren hergestellt und demonstriert.

3.1.1 Dioden

Gleichrichter oder Dioden sind zweikontaktige Elemente, die eine bestimmte Stromrichtung vorgeben und die entgegengesetzte Richtung abblocken. Die einfachsten Beispiele sind p-n-Dioden und Schottky-Dioden. Halbleiter werden typischerweise nach der Art ihres Ladungstransports in p- oder n-Leiter eingeteilt. Der Typ ergibt sich aus der Art der Ladungsträger (Löcher oder Elektronen). Bei halbleitenden SWNTs handelt es sich um p-Leiter [Tans, 1998].

Gleichrichter /
p-n-Dioden

Durch Dotierung mit Elektronendonatoren, beispielsweise Alkalimetallen, können sie jedoch auch zu n-Leitern modifiziert werden. Darauf basierend konnten p-n-Übergänge auf einzelnen halbleitenden Kohlenstoff-Nanoröhren realisiert werden [Zhou, 2000]. Hierzu wird eine halbleitende Nanoröhre auf einen Isolator aufgebracht und an beiden Enden mit Elektroden verbunden. Eine Seite der Röhre wird mit Polymethylmethacrylat (PMMA) versiegelt, bleibt also p-leitend, während die andere Seite mit Kalium dotiert, also n-leitend gemacht wird. Mittels der Dotierung wird am p-n-Übergang ein elektrostatisches Potenzial erzeugt, das die Gleichrichtung bewirkt.

Chemische Dotierung

Elektrostatische Dotierung	<p>Während in planaren Bauelementen die chemische Dotierung der einzige Weg ist, eine Potentialstufe zu erzeugen, ergibt sich in den quasi ein-dimensionalen Nanoröhren zusätzlich noch die Möglichkeit der „elektrostatischen Dotierung“ [Lee, 2004]. Wird eine Gate-Elektrode in den Isolator außerhalb der eingespannten Nanoröhre angebracht, so kann über ein an dieses Gate angelegtes Potential die Art der Dotierung (p- oder n-Leiter) beeinflusst werden. Wird die Gate-Elektrode nun geteilt, („Split Gates“), kann durch anlegen einer Spannung an das Gate-Paar durch das elektrostatische Feld entlang der Nanoröhre ein Potentialunterschied induziert werden. Je nach Schaltung kann auf diese Weise eine Diode oder ein „ambipolarer Feldeffekt-Transistor“ erzeugt werden. Bei konstanter angelegter „Split-Gate“ Spannung zeigt die Strom-Spannungs-Kurve der Diode die typische gleichrichtende Charakteristik. Die elektrostatisch dotierte CNT-Diode kann mit Standard-Lithografiemethoden hergestellt werden.</p>
Erzeugung von „Split-Gates“	<p>Mit diesem Aufbau gelang es Wissenschaftlern am GE Global Research Center 2005 eine CNT-basierte Diode mit maximal erreichbarem Wirkungsgrad (ideale Diode) herzustellen [Lee, 2005]. Mithilfe der an die gesplitteten Gate Elektroden angelegten Spannung ist es nicht nur möglich, einen p-n-Übergang in einer Nanoröhre elektrostatisch zu induzieren, sondern diese Übergangszone, in der die Ladungsträger-Rekombination stattfindet, auch entlang der Röhre zu verschieben und so eine örtliche Optimierung der Diodencharakteristik zu erreichen.</p>
Schottky-Dioden	<p>Durch die verbesserten Diodeneigenschaften ergeben sich neben den Potenzialen für die Nanoelektronik auch interessante Aspekte hinsichtlich photovoltaischer Anwendungen. So wurden an der optimierten Diodenstruktur trotz im Vergleich zur Lichtwellenlänge kleiner Dimensionen signifikante photovoltaische Energieumwandlungs-Effizienzen nachgewiesen werden. Die Forschung an CNTs hinsichtlich zukünftiger solarer Energiegewinnung wird von General Electric im Rahmen der „GE Eco-magination Initiative“ fortgeführt [GE, 2005].</p>
Chiralitätswechsel	<p>Die Schottky-Diode (Schottky-Barriere) ist ein Halbleiter-Metallübergang. Die Diffusion von Ladungsträgern in der Übergangszone bewirkt eine Potentialdifferenz, die gleichrichtende Eigenschaften bewirkt. Kohlenstoff-Nanoröhren können je nach Durchmesser und Chiralität halbleitende oder metallische Eigenschaften aufweisen. Dies eröffnet die Möglichkeit, aus einzelnen CNTs, die entlang ihrer Ausdehnung einen Wechsel der Chiralität aufweisen, Schottky-Dioden herzustellen.</p> <p>Ein Chiralitätswechsel innerhalb einer Kohlenstoff-Nanoröhre ist mit einem „Knick“ verbunden (Abb. 3.1-1). Eine vollständig CNT-basierte Schottky-Diode konnte beispielsweise 1999 von Yao et al. gezeigt werden [Yao, 1999]. Allerdings wurden die bi-helikalen Kohlenstoff-Nanoröhren nicht gezielt hergestellt. Sie wurden vielmehr innerhalb großer CNT Ensembles zufällig - nicht zuletzt aufgrund der geknickten</p>

Struktur - gefunden. Die Entwicklung gezielter Syntheseverfahren bezüglich der Verbindung spezifisch helikaler CNTs wäre von großer Bedeutung für die Nanoelektronik.

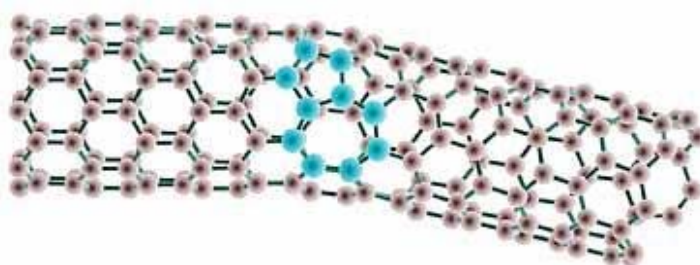


Abb. 3.1-1: Schematische Entstehung einer Diode aus dem Übergang vom halbleitenden zum metallischen Zustand einer Nanoröhre durch Chiralitätsänderung (Quelle: Lawrence Berkeley National Laboratories; <http://www.lbl.gov/wonder/louie.html>)

3.1.2 Feldeffekttransistoren

Die halbleitenden Eigenschaften von SWNTs können auch für Transistoren genutzt werden. Die Entwicklung erster intramolekularer Feldeffekt-Transistoren (FET) und die Erstellung erster logischer Gates auf Basis von SWNT-FETs wurde vor einigen Jahren demonstriert [Tans, 1998], [Derycke, 2001]. Dabei befindet sich an jedem Ende der Nanoröhre eine Elektrode (Source/Drain). In einer Reihe von Realisierungen befindet sich die Steuerelektrode (Gate) unterhalb der Röhre, wobei die Separation von Röhre und Gate zumeist durch eine Metalloxidschicht gewährleistet wird [Waldner, 2007]. Durch Anlegen einer Spannung an die Gate-Elektrode kann der CNT-Transistor geschaltet werden. Die Funktionsweise ähnelt prinzipiell einem MOSFET-Transistor. Vorteile eines CNT-FETs gegenüber einem Si-MOSFET sind die geringere Kapazität ($\sim 10\text{aF}$) und die geringere Betriebsspannung sowie eine niedrige Schaltenergie. Zudem erlaubt die geringe Größe eine potenziell hohe Packungsdichte bei der Herstellung [Avouris, 2007].

Transistoren (CNT FET)

Ende 2004 demonstrierte Infineon einen Nanoröhren-Transistor mit einer Kanallänge von nur 18 nm (Abb. 3.1-2 links). Hierzu ließ man CNTs mit einem Durchmesser von etwa 1 nm in einem kontrollierten CVD-Prozess zwischen Source- und Drain-Elektrode wachsen. Der Nanoröhren-Transistor liefert bei einer Versorgungsspannung von 0,4 V Ströme von über 15 μA . Dabei wurden Stromdichten erreicht, die etwa eine Größenordnung über der von Silizium-Werkstoffen liegt [Infineon, 2004b].

Ein Jahr zuvor stellte Infineon das Konzept eines vertikalen CNT-Transistors (VCNTFET) vor. Hierzu wird die Röhre zwischen Source- und Drain-Elektrode senkrecht stehend kontaktiert, die Steuerelektrode ist dabei konzentrisch um die Röhre angeordnet (Abb. 3.1-2 rechts).

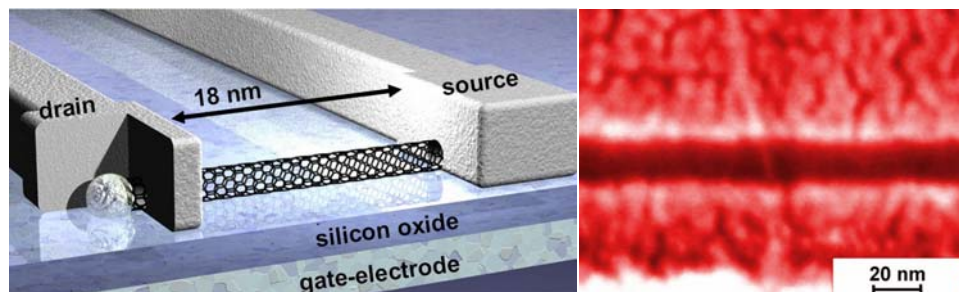


Abb. 3.1-2: Links: 18 nm CNT-Transistor; Rechts: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines CNT-Transistors. (Quelle: Infineon)

Vertikale Nano-
röhren-
Transistoren
(VCNTFET)

Die VCNTFETs sind Teil eines Hybrid-Elektronikkonzeptes, das die Vorteile etablierter Halbleiterfertigungsverfahren mit CNT-Elementen verbinden soll. Die Herstellung vertikaler Interconnects (Vias; siehe unten) und vertikaler Transistoren aus Nanoröhren auf Siliziumsubstraten soll dabei mittels katalytischer Gasphasenabscheidung (CCVD) realisiert werden [Duesberg, 2004].

Y-förmige CNT
FET

Transistoren aus Y-förmigen, mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren konnten in einer Kooperation der University of California San Diego und der Clemson University (South Carolina) demonstriert werden. Die in einem CVD-Prozess hergestellten Y-förmigen CNTs wurden an den drei Enden mit Gold-Elektroden kontaktiert, um sie auf ihre elektrische Leitfähigkeit hin zu untersuchen. Dabei ließ sich der Stromfluss durch die beiden „Äste“ der CNTs durch die am „CNT-Stamm“ angelegte Spannung regulieren [Daraio, 2005]. Mit dem „Y-CNT FET“ wurden somit Schaltungen und logische Funktionalitäten ohne konventionelles externes Gate realisiert.

Separation von
halbleitenden und
metallischen CNT

Für den Einsatz als Transistoren kommen ausschließlich halbleitende Kohlenstoff-Nanoröhren in Frage. Bei der Produktion fällt jedoch typischerweise ein Gemisch halbleitender und metallischer Nanoröhren an, so dass für Anwendungen dieser Art eine Selektion der Röhren vorgenommen werden muss. In den zurückliegenden Jahren wurden verschiedene Ansätze mit dem Ziel einer Separation bzw. Sortierung entwickelt (Kap. 2.4).

„Konstruktive
Zerstörung“

Hinsichtlich der Herstellung CNT-basierter Feldeffekttransistoren wurde 2001 bei IBM das Verfahren der „konstruktiven Zerstörung“ entwickelt. Hierbei werden zur Fertigung der CNTFETs zunächst Nanoröhren aus dem statistischen Produktionsgemisch verarbeitet. Nachfolgend werden die metallischen Nanoröhren durch Spannungspulse selektiv zerstört.

Der Prozess der Transistor-Herstellung erfolgt dabei in mehreren Schritten:

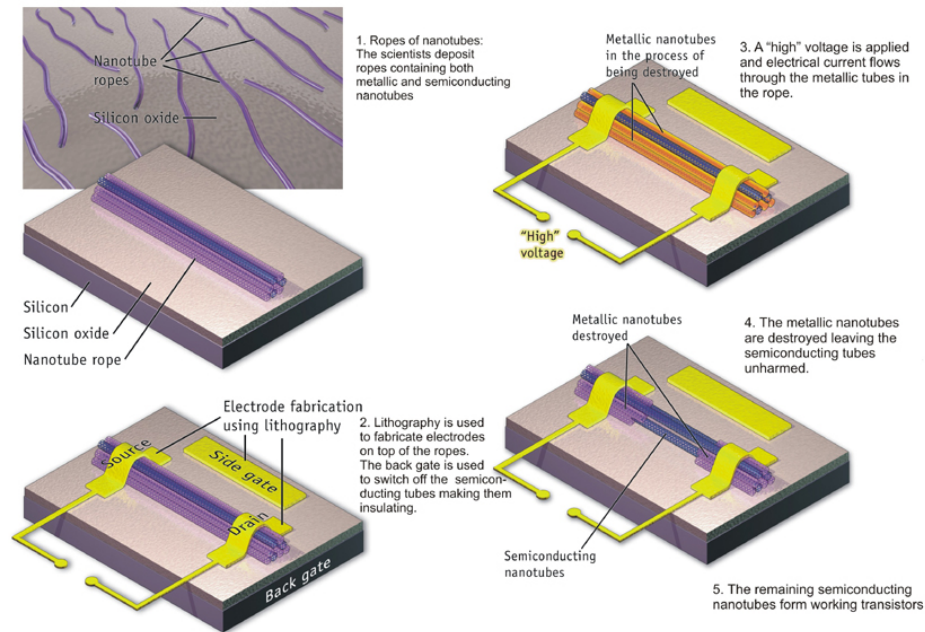


Abb. 3.1-3: „Konstruktive Zerstörung“: selektive Elimination metallischer Nanoröhren durch Anlegen einer Spannung. Metallische CNTs werden thermisch zerstört. (Quelle: IBM)

Bündel gemischter CNTs werden auf einen Silizium-Oxid-Wafer aufgebracht. Danach werden die CNTs in einem lithographischen Verfahren mit Elektroden kontaktiert, die als Schalter für die halbleitenden Röhren dienen. Mit dem ebenfalls als Elektrode arbeitenden Silizium-Wafer können die halbleitenden Röhren „nichtleitend“ geschaltet werden, um jeglichen Stromfluss durch sie zu blockieren. Die metallischen CNTs bleiben dagegen ungeschützt, so dass eine an das System angelegte geeignete Spannung zur thermischen Zerstörung der metallischen Röhren führt. Im Ergebnis verbleibt ein dichtes Bündel rein halbleitender Nanoröhren, die einen Transistor formen.

Die Realisation eines integrierten Schaltkreises auf der Basis einer einzelnen Nanoröhre mit insgesamt zwölf Feldeffekttransistoren wird in einer Arbeit des IBM-Watson-Forschungszentrums dokumentiert [Chen, 2006]. Hierzu wurde eine etwa 18 μm lange Nanoröhre auf einer hochreinen, isolierenden Unterlage positioniert. Entlang der Röhre wurden kleine, als Gatterelektroden fungierende Metallpunkte aus Palladium und Aluminium mit CMOS-kompatiblen Methoden, angeordnet. Sie stellen eine Reihe alternierend angeordneter p-FET und n-FET-Module dar.

Integrierter
Schaltkreis auf
CNT-Basis

Der resultierende Ringoszillator zeigt eine Möglichkeit auf, sehr viele Transistoren auf kleiner Fläche zu konzentrieren und eignet sich als Bauteil beispielsweise zur Untersuchung des Schaltverhaltens bei Frequenzen im MHz-Bereich. Aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften erlauben CNTs zwar prinzipiell schnellere Schaltzeiten als Silizium, dennoch konnte dieses Ziel mit dem hier beschriebenen Prototypen bislang noch nicht realisiert werden.

Opto-Elektronik
von CNT-
Transistoren

Ebenfalls am IBM Research Center wurden interessante optoelektronische Eigenschaften ambipolarer CNT-Transistoren demonstriert [Freitag, 2004]:

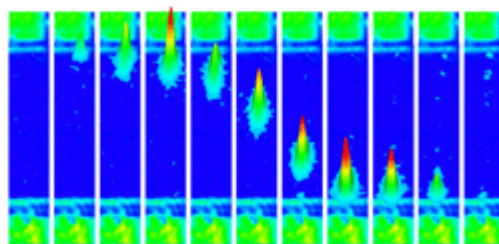


Abb. 3.1-4: Die Position der Lichtemission entlang der Nanoröhre kann über Elektroden- und Gate-Spannung gewählt werden. (Quelle: [Freitag, 2004])

Da die an eine einzelne Kohlenstoff-Nanoröhre angelegte Gate-Spannung über den Halbleitertyp (p oder n) der Röhre bestimmt, kann diese Spannung auch so gewählt werden, dass innerhalb der Nanoröhre in Abhängigkeit vom Abstand zu den Elektroden beide Leitertypen vorliegen. Mithin können Elektronen und Löcher gleichzeitig in die Röhre injiziert werden. An der „ambipolaren Domäne“, der Stelle, an der die verschiedenen Ladungsträger aufeinandertreffen, kommt es zu Elektron-Loch-Rekombinationen und der Aussendung infraroten Lichtes, wobei die Wellenlänge des emittierten Lichtes abhängig vom Durchmesser der Nanoröhre ist. Durch geeignete Wahl der Elektroden- und der Gate-Spannung kann die Position der Lichtemission entlang der Röhre bestimmt werden. CNT-FETs können mithin als mikroskopische Lichtemitter betrieben werden (Abb. 3.1-4). Im Unterschied zu konventionellen LEDs, die feste p-n-Übergänge erfordern, ist für diese SWNT-Lichtquelle keine chemische Dotierung erforderlich.

Photostromerzeugung

Der umgekehrte Prozess der Photostromerzeugung in CNTFETs wurde ebenfalls demonstriert ([Freitag, 2003]; Kap. 3.5.2), so dass ein Einzel-CNTFET in Abhängigkeit von der Verdrahtung und Vorspannung als elektronischer „switch“, als Lichtemitter oder als Lichtdetektor betrieben werden kann.

In einer exotischeren Form des CNT-basierten supraleitenden Transistors wurde an der Technischen Universität Delft ein molekularer Transistor realisiert, der auf dem „Josephson-Effekt“ beruht [Jarillo-Herrero, 2006]. Werden zwei Supraleiter durch eine nanoskalige dünne, nicht-supraleitende Barriere getrennt, so können Cooper-Paare von einem Supraleiter durch die Barriere in den anderen tunneln. Eine solche Struktur wird als „Josephson-Kontakt“ bezeichnet. Wird ein geringer Strom durch den Kontakt geleitet, verhält er sich wie ein Supraleiter. Übersteigt der Strom einen kritischen Wert, kommt es zum Aufbrechen von Cooper-Paaren in der Barriere und nur noch ein Teil des Stromes fließt supraleitend, der restliche kommt von widerstandsbehafteten tunnelnden Einzel-elektronen. Wird eine Kohlenstoff-Nanoröhre zwischen die beiden supraleitenden Kontakte eingebracht, lassen sich in ihr über entsprechende Gate-Spannungen Quantenpunkte mit diskreten Energieniveaus induzieren (Kap. 3.1.3) und die Lage dieser Energieniveaus relativ zu denen der Supraleiter variieren. Entsprechend kann der äußere Stromfluß durch die Gesamtstruktur über das Gate geschaltet werden. Josephson-Kontakte zeichnen sich insbesondere durch ihre Schaltgeschwindigkeit und ihre Eigenschaft als Spannungsstabilisatoren aus.

Supraleitende
CNT-Transistoren

Trotz einer Reihe vielversprechender Vorzüge von Kohlenstoff-Nanoröhren gegenüber konventionellen Halbleiterbausteinen, wurden CNT-basierte Transistoren bislang nur als Labormuster realisiert. Einer Massenfertigung steht derzeit noch eine Vielzahl technologischer Hürden entgegen. Zwingend erforderlich sind die Kontrollierbarkeit und Skalierbarkeit der CNT-Fertigung und die reproduzierbare zur Verfügungstellung „sortenreiner“ Nanoröhren. Daneben ist die Entwicklung massenproduktionsstauglicher Positionierungs- und Kontaktierungsverfahren von entscheidender Bedeutung.

3.1.3 Einzelelektronen-Transistoren

Durch die Möglichkeit, auf einzelnen Kohlenstoff-Nanoröhren nanoskalige Regionen aus p- und n-leitendem Material zu erzeugen, können auf einer Nanoröhre auch Quantenpunkte hergestellt werden [ZTC-Bd 39, 2002]. Hierzu wird beispielsweise eine chemische Dotierung eines kleinen, nicht mit PMMA versiegelten Bereiches der Nanoröhre mit Kalium durchgeführt. Entlang der Röhre entsteht so eine p-n-p-Struktur. Hat der n-leitende Bereich eine nanoskalige Länge, ergibt sich durch die Potentialbarrieren an den p-n-Übergängen ein „Quanten-Confinement“ mit der Folge einer Diskretisierung der Energieniveaus im Leitungs- und Valenzband und einer Veränderung des energetischen Band-Abstandes. Es entsteht ein Potenzialtopf. Die Eigenschaften eines solchen Quantenpunktes werden durch quantenmechanische Effekte eines einzelnen in ihm befindlichen Elektrons bestimmt. Im Wesentlichen verhindert die Coulomb-Kraft den Eintritt weiterer Elektronen in die Zone solange sich bereits ein Elektron dort befindet. Ein Durchtritt der Elektronen durch

CNT-basierte Einzelelektronen-Transistoren (CNT SET)

den Quantenpunkt ist nur einzeln und diskontinuierlich möglich. Die Struktur bildet einen Einzelektronen-Transistor (Single Electron Transistor (SET)). Die hier beschriebene Struktur erfordert eine Kühlung auf <100 K und wurde an der Stanford University realisiert [Kong, 2002].

Bei Raumtemperatur arbeitende SETs wurden an der TU Delft [Postma 2001] und am Max-Planck-Institut für Festkörperphysik [Cui, 2002] demonstriert. Hierzu wurden p-n-Übergängen entsprechende Potentialbarrieren entlang einzelner Nanoröhren durch mechanische Biegung der Röhren bzw. durch chemische Modifikation erzeugt [ZTC-Bd 38, 2002]. Die Modifikation der Röhren bewirkt eine lokale Veränderung der Bandstruktur verbunden mit entsprechenden Potentialstufen.

Ein Kernproblem CNT-basierter Einzelektronen-Transistoren besteht jedoch in der mangelnden Reproduzierbarkeit ihrer Eigenschaften, so dass SETs für massenproduktionstaugliche Verwendungen in der Mikroelektronik auf absehbare Zeit nicht in Frage kommen.

3.1.4 „Interconnects“ und „Vias“

Aufgrund der noch nicht ausreichend ausgereiften Techniken für den Einsatz CNT-basierter Transistoren, werden sich erste Verwendungsfelder eher für elektronische Anwendungen ergeben, für die keine sortenreinen halbleitenden CNTs erforderlich sind. Hier kommen beispielsweise „Vias“ in Frage, Kontaktbrücken zwischen Metallschichten innerhalb integrierter Schaltkreise. Wegen der hohen Stromdichten bei kleinen Leitungsquerschnitten, wird eine weitere Miniaturisierung konventioneller „Vias“ an ihre Grenzen stoßen. Aufgrund der Hitzeentwicklung tendieren diese Leiterbahnen zu Verformungen und können so die Funktionsfähigkeit des Chips beeinträchtigen. Zudem kann Elektromigration zur Materialersetzung führen; dies ist bei Kupferdrähten beispielsweise bei Stromdichten oberhalb 10^6 A/cm² der Fall. Innerhalb von Drähten aus Nanoröhren hingegen werden Elektronen ballistisch transportiert, so dass keine derartige Begrenzung auftritt. Im Vergleich zu metallischen Leitern ist der intrinsische Widerstand von Nanoröhren erheblich geringer und die Strombelastbarkeit mit bis zu 10^9 A/cm² erheblich höher (siehe oben).

Materialersetzung durch Elektromigration

CNT-basierte Vias

Ein von Infineon entwickeltes Konzept zur Realisierung vollständiger CNT-basierter Chips sah die Einführung nanoröhrenbasierter Vias mittelfristig als ersten umzusetzenden Schritt vor. Das Verfahren erfordert ein punktgenaues „spotting“ des Substrates mit Metallkatalysatoren. Auf den „gespotteten“ Zonen werden dann mittels katalytischer CVD Bündel von Kohlenstoff-Nanoröhren erzeugt, die eine leitende Verbindung zur nächsten Metallschicht herstellen [ZTC-Bd 39, 2002].

Längerfristig könnten dann sämtliche metallischen Leiterbahnen („Interconnects“) im Chip durch CNTs ersetzt werden. Mit diesem Ansatz ließe sich etwa Chip-Taktrate signifikant steigern [Infineon, 2002]. Den letzten

Schritt stellt die Verwendung vertikaler CNT-Transistoren dar (VCNTFET; siehe oben)

Ein großes Problem bei der Verwendung metallischer Kohlenstoff-Nanoröhren stellt jedoch der hohe Kontaktwiderstand dar. Kontaktstellen zwischen elektrischen Leiterbahnen und SWNTs weisen einen Widerstand von mindestens 6,5 k Ω auf [Yao, 2001]. Bei der Verwendung von MWNTs und der Kontaktierung aller Schichten lässt sich dieser Widerstand potenziell vermindern, jedoch nicht vollständig überwinden.

Hoher Kontaktwiderstand metallischer CNT

3.1.5 Leistungstransistoren

Eine weitere bereits mittelfristig zu realisierende Anwendungsmöglichkeit für Kohlenstoff-Nanoröhren in der Elektronik ist ihre Verwendung in Leistungstransistoren.

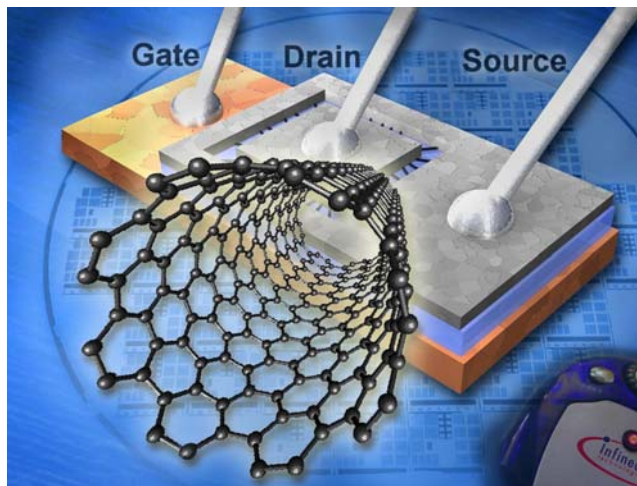


Abb. 3.1-5: Schematische Darstellung eines CNT-basierten Leistungstransistors. (Quelle: Infineon)

Leistungstransistoren schalten elektronische Lasten in zahlreichen Anwendungen wie Motoren oder Steuerungen. Obwohl hohe Spannungen bzw. Ströme zu schalten sind, dürfen die Leistungsschalter selbst nur eine geringe Verlustleistung aufweisen. Wichtige Kennwerte für Leistungstransistoren sind Schaltwiderstand und Stromdichte. Konventionelle Power-MOSFETs erreichen Schaltwiderstände von 20 m Ω /mm² und Stromdichten von 2000 A/cm². Aufgrund ihrer elektrischen und thermischen Eigenschaften können Kohlenstoff-Nanoröhren diese Werte erheblich übertreffen. So konnte bei Infineon gezeigt werden, dass CNT-basierte Leistungstransistoren einen 20mal geringeren Schaltwiderstand und etwa 200mal höhere Stromdichten erreichen können.

Schaltung elektronischer Lasten

Leistungs-
transistor -
erster Pro-
totyp

Ein erster Prototyp, der LEDs und kleine Motoren steuern kann, konnte im Rahmen eines BMBF Förderprogrammes 2004 demonstriert werden. Die Nanoröhren wurden mittels katalytischer CVD aufgewachsen. Prozessparameter wie Temperatur und verwendete Materialien sind mit konventionellen Prozessen der Halbleiterherstellung vereinbar. Zur Realisierung eines CNT-Leistungstransistors müssen einige Hundert bis einige Tausend Nanoröhren parallel angeordnet werden, um die gewünschte Stromlastfähigkeit zu erreichen. Der erste Prototyp bestand aus etwa 300 parallelen CNTs und lieferte 2 mA bei 2,5 V. Prinzipiell können solche Leistungstransistoren für höhere Leistungen skaliert werden. Für den Bau des Demonstrators war nur ein Lithographieschritt erforderlich. Die Drain- und Source-Kontakte wurden aus Palladium hergestellt, als Substrat wurde Silizium verwendet. Auf einem Aluminiumdioxid-Gatedielektrikum wurden die CNTs aufgewachsen. Nach dem CVD-Prozess waren die Nanoröhren statistisch angeordnet. Allerdings konnte eine ausreichend große Anzahl in paralleler Ausrichtung für die Verbindung zwischen Drain und Source genutzt werden [Infineon, 2004a]. Die in dem CNT-Gemisch vorliegenden metallischen Nanoröhren wurden mit einem starken Spannungspuls selektiv zerstört, so dass für den Transistor eine Selektion rein halbleitender CNTs erreicht werden konnte.

3.1.6 Datenspeicher

Bei den Halbleiterspeichern unterscheidet man im Wesentlichen zwischen Flash, DRAM und SRAM.

Flash

Im Aufbau ähnelt die Flash-Zelle einem Feldeffekttransistor FET, der um ein so genanntes Floating-Gate (FG) aus leitendem Poly-Silizium im Gate-Dielektrikum ergänzt ist. Ladungen auf dem FG steuern die Charakteristik des Transistors und repräsentieren so die gespeicherte Information. Der Flash-Speicher ist zwar recht langsam, aber er ist nicht flüchtig, d. h. die Information bleibt auch ohne Stromversorgung erhalten. Er wird daher z. B. in Speicherkarten eingesetzt.

DRAM

Beim DRAM (Dynamis Random Access Memory) wird die Information durch Ladungen auf einem Kondensator repräsentiert. Da die Isolation des Kondensators nicht perfekt ist, fließt permanent Ladung ab. Die gespeicherte Information geht daher mit der Zeit verloren, d. h. der Speicher ist flüchtig. Deshalb muss der Speicher regelmäßig ausgelesen und neu beschrieben werden („Refreshen“). DRAM-Speicher werden als Arbeitsspeicher eingesetzt.

SRAM

Der Static Random Access Memory (SRAM) braucht keine Refreshzyklen. Er verliert aber seine Information, sobald keine Versorgungsspannung mehr anliegt, ist also flüchtig. Die SRAM-Speicherzelle besteht typischerweise aus 6 Transistoren, die zu zwei gekoppelten Invertern geschaltet sind. Die SRAM-Zelle ist damit relativ groß, wird aber

wegen seiner Schnelligkeit als Prozessor naher Zwischenspeicher (Cache-Speicher) eingesetzt.

Nichtflüchtige Speicher garantieren, dass gespeicherte Informationen auch ohne Stromversorgung erhalten bleiben und stellen damit einen zentralen Beitrag zu einer energiesparenden und transportablen Elektronik dar. Sie ermöglichen auch ein schnelles Aus- und Einschalten von Computern, ohne das zeitraubende „Booten“ oder Herunterfahren. Die nächste Generation nicht flüchtiger Datenspeicher wird wesentlich schneller sein, als der derzeitige Flash. Dies wird ein wesentlich breiteres Einsatzspektrum bis in Bereiche ermöglichen, die derzeit von DRAM bzw. SRAM abgedeckt werden.

Nichtflüchtige
Speicher

Derzeit befinden sich verschiedene Ansätze für nichtflüchtige Speicher in der Entwicklung [ZTC-Bd 44, 2003]. Ferroelektrische Speicher (FRAM) nutzen ferroelektrische Dielektrika, so genannte Ferroelektrika, zum Speichern von Information. Der MRAM nutzt den Tunneling-Magnetoresistance-(TMR) Effekt, der die spin- bzw. magnetisierungsabhängige Änderung eines Tunnelwiderstandes beschreibt. Phase Change Speicher (PC-RAM) nutzen reversible Phasenwechsel bestimmter Materialien (z.B. Chalkogene). Bei ihnen kann durch Temperaturzufuhr zwischen einem amorphen und einem kristallinen Zustand hin und her geschaltet werden. Der elektrische Widerstand beider Phasen unterscheidet sich um bis zu vier Größenordnungen und codiert die gespeicherte Information. Der CBRAM (Conductive Bridging RAM) nutzt einen Festkörperelektrolyten mit gelösten Metallionen (z. B. Cu oder Ag). Durch Anlegen einer Spannung bildet sich in diesem Material ein Pfad aus diesen Metallionen, der den Widerstand des Elements senkt. Durch Anlegen einer inversen Spannung kann dies wieder rückgängig gemacht werden.

Auch mit Hilfe von CNTs können nichtflüchtige Speicher (Nanotube RAM, NRAM) realisiert werden. In einer Realisationsform werden Bänder aus Nanoröhren leitend zwischen Elektroden auf einem Silizium-Chip angeordnet. Eine an den Elektroden angelegte Spannung führt zu einer Streckung bzw. Kontraktion der Nanoröhren, ein Zustand, der auch bei Zurückregelung bzw. Abschaltung der Spannung beibehalten wird (Nichtflüchtigkeit). Ein Zurücksetzen der Nanoröhren in den ursprünglichen Zustand erfordert das Anlegen einer umgekehrten Spannung. Im gestreckten Zustand biegen sich die Nanoröhren um einige Nanometer durch, stellen einen elektrischen Kontakt zu einer Substratelektrode her und ermöglichen so einen Stromfluss. Laborversuche zeigen Schaltzeiten im Bereich von SRAM-Geschwindigkeiten [Nantero, 2006].

Nanotube RAM
(„NRAM“)

Das US-amerikanische Start-up Unternehmen Nantero Inc. hat 2004 auf einem 13 cm großen runden Siliziumwafer den funktionsfähigen 10 GB Prototypen-Array eines NRAMs demonstriert. Das ist zwar eine wesentlich geringere Speicherdichte als bei konventionellen Speichern, dafür soll dieser Speicher bis zu zehn mal schneller ansprechen als derzeitige Flash-Speicher. Nantero arbeitet seither gemeinsam mit Partnern, u. a.

der Firma LSI Logic Corp. an der Realisierung weiterer CNT-Chips. Ein in dieser Kooperation entwickeltes CMOS-kompatibles Verfahren zur sauberen, konsistenten und reproduzierbaren Massenherstellung muss weiter optimiert werden. Prototypen von NRAM-Bausteinen sollen laut Firmenangaben von Nantero und LSI Logic Ende 2006 realisiert worden sein. Ein Datum für eine Kommerzialisierung wurde jedoch nicht genannt.

Speichertyp	Abkürzung	wichtigste Eigenschaft	Einsatzgebiet
Dynamic Random Access Memory	DRAM	hohe Speicherdichte hohe Geschwindigkeit flüchtig	Computer-Arbeitsspeicher
Static Random Access Memory	SRAM	hohe Geschwindigkeit	Computer-Cache Mobiltelefone PDAs
Flash Memory	NV-RAM	nicht-flüchtig	Kameras etc.
Magnetic Random Access Memory Flash Memory	MRAM	hohe Speicherdichte hohe Geschwindigkeit nicht-flüchtig	alle Anwendungen
Nanotube Random Access Memory	NRAM	hohe Speicherdichte hohe Geschwindigkeit nicht-flüchtig	alle Anwendungen

Tab. 3.1-1: Vergleich verschiedener Speichertypen (Quelle: [nanotechnology, 2005])

CNTs als „magnetische Bits“

Abgesehen von diesen NRAM Speichern, bei denen die Nanoröhren selbst als Schaltelemente fungieren, ermöglichen CNTs auch neue Ansätze zur magnetischen Datenspeicherung. So lassen sich, wie bereits 2002 am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IWF Dresden) demonstriert wurde, Kohlenstoff-Nanoröhren mit ferromagnetischen Werkstoffen wie Fe, Co oder Ni füllen. Die im Inneren der Röhren eingeschlossenen Partikel sind durch die Kohlenstoff-Ummantelung zum einen vor chemischen und elektrischen Einflüssen geschützt, zum anderen können sie magnetisch ausgerichtet und geordnet werden, so dass sie magnetische „Bits“ definieren. Mit CVD-Verfahren können CNTs eng strukturiert auf Siliziumwafern aufgewachsen werden, wobei die Metallfüllung während der Gasphasenabscheidung der Kohlenstoff-Nanoröhren erfolgt [IFW, 2003].

Datenspeicher auf Basis von „CNT-Teleskopen“

Ein weiterer Ansatz wurde an der University of California in Riverside vorgeschlagen. Hier werden die Teleskop-Eigenschaften ineinander verschachtelter Nanoröhren genutzt, um einen nichtflüchtigen Speicherbaustein zu erstellen, der drei auch bei ausgeschalteter Spannung stabile Zu-

stände zur Informationsspeicherung einnehmen kann [Kang, 2007]. Die äußere Nanoröhre ist dabei fixiert, während die Innere sich je nach angelegter Spannung zwischen zwei Elektroden bewegen und zusätzlich in einer neutralen Mittelposition verharren kann (Abb. 3.1-6). Derzeit handelt es sich bei diesem Experiment lediglich um eine Simulation, dennoch haben nach Aussage der Wissenschaftler namhafte Elektronikkonzerne wie Hewlett-Packard, IBM, Lucent, Motorola, Siemens, Hitachi etc. ihr Interesse bekundet und eigene Forschungsaktivitäten in diesem Bereich gestartet. Mit einer kommerziellen Umsetzung wird naher Zukunft jedoch nicht gerechnet.

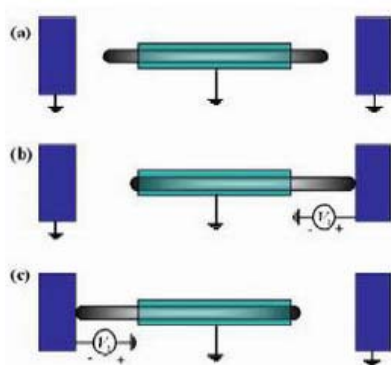


Abb. 3.1-6: Nichtflüchtiges Speicherelement. a: neutraler Zustand, b: innere Nanoröhre in Kontakt zu rechter Elektrode, c: innere Nanoröhre in Kontakt zu linker Elektrode (Quelle: Jeong Won Kang, et al. [Kang, 2007])

3.1.7 Kühlung elektronischer Bauelemente

Als aussichtsreiche und kurzfristig umsetzbare Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren in der Elektronik können Ansätze zur Verbesserung der Kühlung siliziumbasierter Chips angesehen werden [Kordás, 2007]. Mit zunehmender Kompaktheit und Integrationsdichte elektronischer Chips spielt die Abführung der entstehenden Wärme eine immer wichtigere Rolle. Wie am Cooling Technologies Research Center der Purdue University demonstriert wurde, können Kohlenstoff-Nanoröhren den Wärmefluss zwischen Siliziumchip und Metallkühler erheblich verbessern. In einem Experiment wurden Chip und Kühler über eine dünne Schicht ineinander verwobener CNTs miteinander verbunden. Dabei wurden die CNTs mittels PECVD direkt auf dem Siliziumwafer synthetisiert. Die Temperaturmessungen wurden in einer Hochvakuum-Umgebung mit einer Infrarotkamera durchgeführt. Aufgrund ihrer guten Wärmeleitfähigkeit heizte sich die CNT-Schicht im Vergleich zu konventionellen Wärmeleitschichten erheblich weniger auf. So wurde bei der Kühlung eines typischen Computerchips eine Temperaturerhöhung der CNT-Wärmeleitschicht von nur 5°C beobachtet [Xu, 2005]. Nach Einschät-

Transport von
Abwärme

zung des Cooling Technologies Research Centers können die CNT-basierten Wärmeleitschichten die Marktreife kurzfristig erlangen.

Die Start-up Firma Nanoconduction Inc. hat erste CNT-basierte thermische Materialien, die am NASA Ames Research Center entwickelt wurden, bereits 2004 einlizenziert und erwartet die Markteinführung CNT-basierter Chip-Kühlungstechnologien für Verbraucherprodukte in näherer Zukunft [Nanotechwire, 2004].

3.1.8 Bewertung

Die meisten Anwendungen CNT-basierter nanoelektronischer Bauelemente wurden bezüglich ihrer prinzipiellen Realisierbarkeit und Funktionsfähigkeit in Forschungslaboratorien demonstriert. Für eine standardisierte Produktion besteht jedoch derzeit noch nicht die Reife.

Die Fortschritte auf dem Gebiet der Nanoröhren-Elektronik haben dennoch großes Medieninteresse bewirkt. Allerdings sind die technischen Hürden nach wie vor groß und umfassen eine Vielzahl von Arbeitsschritten von der Synthese über die Positionierung bis zur Kontaktierung.

Bislang eingesetzte Verfahren erlauben noch keine kontrollierte massenproduktionstaugliche Herstellung CNT-basierter elektronischer Bausteine. Zudem fällt bei den Herstellungsverfahren ein breites Gemisch von SWNTs verschiedener Leitfähigkeit und unterschiedlicher Durchmesser an. Das Mischungsverhältnis metallischer zu halbleitenden Röhren beträgt etwa ein Drittel zu zwei Dritteln. Bei SWNTs kommt deren Tendenz zur Agglomeration erschwerend hinzu. Die entstehenden Bündel enthalten beide Röhrensorten. Gegenwärtig gibt es keine praktikablen Verfahren zur Sortentrennung bzw. zur gezielten Herstellung von Röhren mit möglichst spezifischen Eigenschaften. Um einen CNT-Transistor herzustellen, müssen in einem „blinden“ Verfahren vielmehr sehr viele Nanoröhren kontaktiert und anschliessend ausgetestet werden bis eine isolierte Röhre mit der gewünschten Halbleitercharakteristik gefunden ist. Metallische Röhren in den Bündeln überbrücken zudem die potenziellen Nanotransistoren und schließen sie elektrisch kurz [MPI, 2004].

Aufgrund der dargestellten Schwierigkeiten erwartet die Elektronikindustrie eine Verbreitung von Nanoröhren-Halbleiterelektronik frühestens in zehn bis fünfzehn Jahren. Eine Auffassung, die sich auch mit Einschätzungen aus Fachpublikationen deckt (siehe etwa [Robertson, 2007]).

Entscheidend für die Entwicklung CNT-basierter integrierter Schaltkreise ist die Weiterentwicklung und Verfeinerung mikrolithographischer Methoden, bzw die Entwicklung und Kontrolle gezielter Wachstumsprozesse von SWNTs auf Si-Substraten. Zudem sind exaktere Positionierungstechniken zur Anordnung von CNTs innerhalb der Schaltkreise erforderlich. Eine große Bedeutung kommt auch der weiteren Miniaturisierung von Elektroden und Kontaktierungen an den CNT-Metall-Schnittstellen zu. Angesichts der erreichbaren molekularen Dimension

der Nanoröhren stellt dies die wesentliche Bedingung großer Transistordichten dar. Die Gesamtgröße derzeitiger CNT-FETs inklusive Kontaktierung erreicht einige hundert Nanometer und ist damit noch kleiner als konventionelle Si-basierte Bausteine. Im Wettbewerb mit bereits bestehenden ausgereiften industriell-massenproduktionstauglichen konventionellen Transistortechnologien dürften die erreichbaren Transistordichten langfristig jedoch die entscheidende Voraussetzung für den Erfolg CNT-basierter elektronischer Bausteine sein. Daneben ist die Produktion von SWNTs derzeit noch sehr teuer. Neben der Selektivität ist die Entwicklung kostengünstigerer Syntheseverfahren mitentscheidend für die Weiterentwicklung und kommerzielle Anwendung CNT-basierter Nanotechnologie.

Auf absehbare Zukunft werden Si-basierte Technologien weiterhin das Rückgrat der Chip-Industrie darstellen, zumal man in diesem Bereich über profundes Fachwissen und etablierte Verfahren verfügt. Es ist anzunehmen, dass alternative Materialien, wie z. B. auch CNTs auf einem langsamen, evolutiven Weg mit den konventionellen Si-Elementen verschmelzen und die so entstehenden Hybrid-Chips nach und nach die Positionen reiner Si-Strukturen übernehmen. Reine CNT-basierte elektronische Bauelemente sind dagegen derzeit noch nicht absehbar.

Als eine weitere potenzielle CNT-basierte Alternative zu konventionellen Silizium-Komponenten gelten Einzelelektronen-Transistoren (SET). SETs wurden bislang jedoch nur in Forschungslaboren unter großem experimentellem Aufwand realisiert und erfordern zumeist entweder tiefe Temperaturen oder intensive kraft-mikroskopische Behandlung. Zudem bestehen noch erhebliche Probleme hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der erzielten Ergebnisse. Nicht zuletzt aufgrund der aufwändigen Präparation befinden sich SETs derzeit in einem sehr frühen Forschungsstadium und sind ebenfalls noch weit von praktischen Anwendungen bzw. einer Massenfertigung entfernt.

Insgesamt ist vor diesem Hintergrund der Einsatz integrierter molekularer Schaltkreise auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren trotz vielversprechender Perspektiven derzeit noch weit von Produktionsreife, Massenproduktions- und Industrietauglichkeit entfernt.

Im Bereich der Datenspeicherung könnten nanoröhrenbasierte RAMs (NRAM) perspektivisch andere Speicherarten wie DRAM, SRAM, Flash Memory und in weiterer Zukunft sogar Festplatten ersetzen. So sind sie z. B. voraussichtlich preiswert herzustellen, schneller als SRAMs und erlauben eine höhere Speicherdichte als DRAMs bei vergleichsweise niedrigerem Energieverbrauch. Aufgrund ihrer nicht auf Elektronen beruhenden Speichertechnik sind NRAMs zudem strahlungsbeständig, besonders bezüglich Alpha-Strahlern und müssen insbesondere vor dem Hintergrund sicherheitsrelevanter Anwendungen oder Raumfahrtapplikationen nicht aufwändig abgeschirmt werden. Allerdings befinden sich NRAM-Speicher noch in einem eher forschungsnahen Stadium, und auch

Silizium-
Technologien bleiben in der Elektronik dominierend

Datenspeicherung

der Beweis echter Massenproduktionstauglichkeit ist noch nicht erbracht. Ähnliches gilt auch für andere CNT-basierte Datenspeicherkonzepte. Zudem stehen CNT-basierte Speicher als potenzielle Zukunftstechnologie in scharfer Konkurrenz zu anderen technologischen Ansätzen wie etwa „Magneto-resistive RAM“ (MRAM), „Ferroelectric RAM“ (FeRAM) oder „Phase Change RAM“ (PCRAM), die ebenfalls nicht-flüchtig sind und in CMOS-kompatiblen Prozessen hergestellt werden können.

Einige Beobachter schätzen sowohl für CNT-basierte Feldeffekttransistoren als auch für CNT-basierte Datenspeichertechnologien die Möglichkeiten Marktreife zu erlangen und zu kommerziellen Produkten zu kommen derzeit als eher gering ein. Bessere Aussichten werden für vertikale Interconnects (erste Kommerzialisierungen etwa ab 2015), horizontale Interconnects (erste Kommerzialisierungen etwa ab 2020) sowie in der Dissipation von Abwärme gesehen [ARCORC, 2007].

3.2 Feldemitter

Elektronenquellen die auf Kohlenstoff-Nanoröhren basieren, weisen einige vielversprechende Eigenschaften auf. Hier sind insbesondere eine niedrige Betriebsspannung, die gute Emissionsstabilität, lange Lebensdauern und hohe Elektronen-Stromdichten bei gleichförmiger Energieverteilung zu nennen. Aus diesem Grund wird sowohl von Forschungsinstituten als auch von industriellen Unternehmen vor allem in Japan und den USA intensiv an potentiellen kommerziellen Anwendungen von CNT-Feldemittern geforscht. Eine der viel versprechendsten Anwendungen stellen Feldemissions-Displays (FED) dar. Weitere Anwendungsperspektiven bieten sich jedoch auch für hochauflösende Elektronenstrahl-Instrumente wie Elektronenmikroskope und Lithographiegeräte, sowie für Beleuchtungselemente, Röntgenquellen und Mikrowellengeneratoren. Dabei konzentriert sich die Forschung auf zwei wichtige Entwicklungshürden. Zum einen erweist es sich als kompliziert, einzelne CNT-Elektronenquellen oder CNT-Arrays ausreichend reproduzierbar herzustellen. Zum anderen ist die Herstellung von Geräten mit vielen möglichst homogen emittierenden Kohlenstoff-Nanoröhren noch sehr kostenintensiv.

3.2.1 Feldemitter-Bildschirme (FED)

In der Bildschirm-Technologie ist seit einigen Jahren ein Trend von den herkömmlichen sehr raumgreifenden Kathodenstrahlröhren (CRT) hin zu Flachbildschirmen zu verzeichnen. Der Markt für Flachbildschirme weist derzeit ein weltweites Umsatzvolumen von über 50 Mrd US\$ bei jährlichen Steigerungsraten von etwa 20 % auf. Er wird momentan von Flüssigkristall-Displays (LCD) und Plasmabildschirmen dominiert.

Flachbildschirme:
LCD dominierend

Eine weitere Alternative zu Kathodenstrahlröhren (CRT) stellen Feldemissions-Bildschirme (FED) dar. Auch sie ermöglichen ein flaches Bildschirmdesign, in dem große Arrays kleiner Elektronen-Emitter unmittelbar hinter leuchtstoffbeschichteten Pixeln angeordnet werden und somit der Elektronenstrahl nicht abgelenkt werden muss. Mithin wird im Unterschied zu CRT-Bildschirmen zum einen kein raumgreifendes Ablenk-System zur Steuerung des Elektronenstrahls benötigt, zum anderen lässt sich der Energieverbrauch reduzieren. Als „selbstemittierende“ Displaytechnologie weisen FEDs zudem einen großen Betrachtungswinkel und eine gute Farbqualität auf. FEDs bieten damit die Voraussetzung zur Miniaturisierung und zur Entwicklung von Flachbildschirmen mit hoher Bildqualität, schneller Bildwiedergabe und hoher Energieeffizienz [Sarrazin, 2004], [ZTC-Bd 53, 2004].

Für die erste FED-Generation wurden kleine, konische Metallspitzen als Elektronemitter („Spindt Tips“) benutzt, die typischerweise aus Silizium oder Wolfram bestanden [Spindt, 1968]. Diese Spitzen wurden durch Aufdampfungsprozesse (CVD) oder anisotropes Ätzen hergestellt und

„Spindt Tip“ FED

direkt auf die Kathode aufgebracht. Wird eine Spannung zwischen der Kathode und der Leuchtstoff-beschichteten Anode angelegt, werden Elektronen aus den Metallspitzen ausgelöst und in Richtung der Leuchtstoff-Punkte (Pixel) beschleunigt; die betreffenden Pixel beginnen zu leuchten. An den Emitter-Spitzen wird das elektrische Feld erheblich verstärkt, so dass zur Elektronen-Emission nur relativ kleine Feldstärken notwendig sind [Amaratunga, 2003].

Für Feldemissions-Bildschirme werden Triodenanordnungen aufgebaut, bei denen zur Regelung des Emissionsstromes eine zusätzliche „Gate-Elektrode“ zwischen Emittlern und Anode eingefügt wird (Abb. 3.2-1).

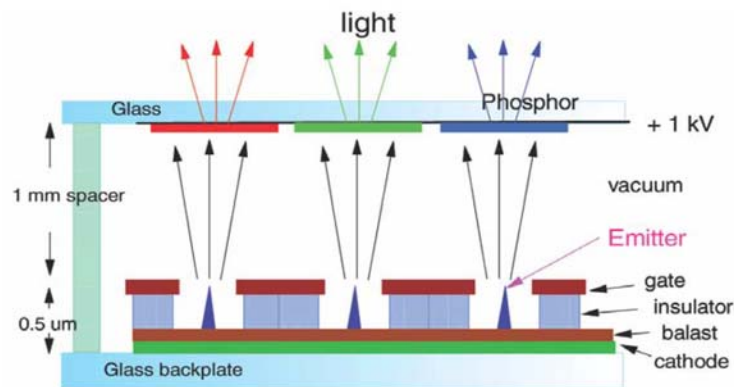


Abb. 3.2-1: Schematische Darstellung der Triodenanordnung eines FED (Quelle: [Robertson, 2004]).

Mit Metallspitzen lassen sich in FEDs Emitterdichten von etwa 10^4 - 10^5 pro cm^2 erreichen [Anantram, 2006]. Ein Nachteil der „Spindt-Tip-FEDs“ ist eine geringe Operationsstabilität im Langzeit-Bereich. Elektromigration führt zu einer allmählichen Zersetzung der Emitterspitzen durch Kollisionen von Elektronen mit den Metallionen.

Aufgrund ihrer geringen Größe (Durchmesser), ihrer Stabilität und ihrer Feldemissions-Eigenschaften bieten sich Kohlenstoff-Nanoröhren als alternatives Emittmaterial für FEDs an. Sie eignen sich in sehr guter Weise zur Entwicklung von Feldemissions -Displays, und damit zur Adressierung des Marktes für Flachbildschirme.

Die erreichbaren Emitterdichten liegen bei 10^6 - 10^7 pro cm^2 . Durch ihre kovalente Bindungsstruktur sind CNT FEDs sehr inert und temperaturstabil, leiden nicht unter Elektromigration und erlauben daher einen im Vergleich zu „Spindt-Tip-FEDs“ stabileren Langzeitbetrieb. Mit Kohlenstoff-Nanoröhren lassen sich sehr hohe Stromdichten von mehr als 10^9 A/ cm^2 erreichen. Ein weiterer Vorteil ist die niedrige erforderliche Schwellspannung, die eine „kalte Feldemission“ ermöglicht, und die durch das hohe erreichbare „Aspekt-Verhältnis“ (Länge zu Durchmesser) der Nanoröhren bedingt ist [Anantram, 2006]. Die sehr große Feldverstärkung an den Röhrenspitzen ermöglicht eine Elektronenemission schon bei Spannungen von 1 V/ μm . Damit zusammenhängende weitere

Vorzüge sind eine geringe Betriebstemperatur, schnelle Schaltzeiten und ein niedriger Energieverbrauch.

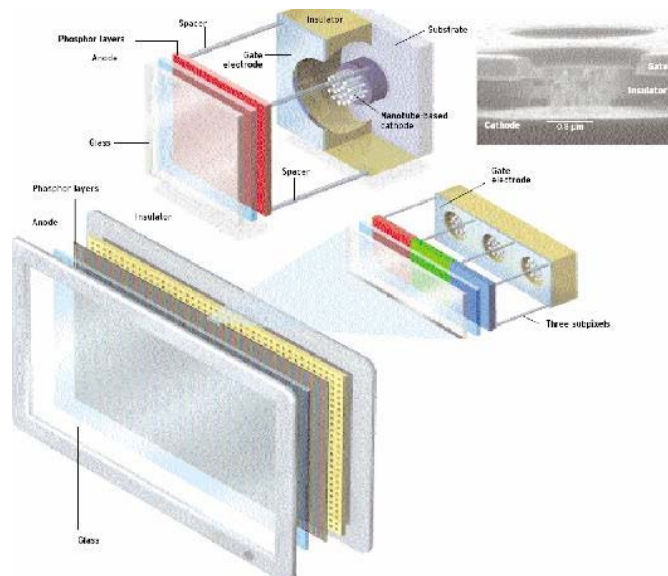


Abb. 3.2-2 Die Basis eines FEDs bildet ein Array aus CNT-basierten Emittern. Jeder Emittor besteht aus einem Cluster von CNTs als Kathode. Elektronen werden über Feldemission ausgelöst (oben links). Jedes Pixel ist aus drei Unter-Pixeln für die Farbgestaltung (rot, grün, blau) aufgebaut. (oben). Eine Gate-Elektrode in jedem Unter-Pixel erzeugt die Feldemission. Unter der Glasoberfläche befindet sich die transparente Anode. Die emittierten Elektronen regen Leuchtstoffe zur Emission sichtbaren Lichtes an (links) (Quelle: [Amaratunga, 2003]).

Für die Fertigung CNT-basierter FEDs wurden bislang zwei unterschiedliche Techniken angewandt. Zum einen können kommerziell erhältliche vorsynthetisierte Kohlenstoff-Nanoröhren in Pasten oder Tinten gemischt werden [Baughman, 2002]. Diese lassen sich mittels etablierter Drucktechniken (Siebdruck) auf das Kathodenmaterial aufbringen eine Strategie, die von Unternehmen wie Samsung und DuPont verfolgt wird. Zum anderen können CVD Abscheidungstechniken eingesetzt werden, um die CNTs direkt auf den Substraten zu synthetisieren. Dieses in-situ CVD-Verfahren wird von Motorola und cDream eingesetzt und wurde von verschiedenen Forschern beschrieben [Fan, 1999], [Zhu, 2001], [Pirio, 2002].

Im Falle des Einsatzes von einschaligen Nanoröhren (SWNT) ist der Gebrauch vorsynthetisierter CNT-Pasten die Methode der Wahl, da die zur Abscheidung von SWNTs erforderlichen CVD-Prozesstemperaturen für die Substrate zu hoch ist. Bei Substrat-verträglichen Temperaturen können lediglich mehrschalige Nanoröhren (MWNT) direkt auf das Kathodenmaterial aufgebracht werden. Allerdings bietet die „in-situ“-

Fertigung

Methode prinzipiell größere Möglichkeiten, die Emissionseigenschaften der Displays zu kontrollieren und hochgeordnete, homogen ausgerichtete CNT-Arrays anzulegen. Zudem ist eine regelmäßige Anordnung der CNTs vorteilhaft für die elektrische Triggerung. Im Vergleich dazu kann bei Verwendung vorsynthetisierter CNTs deren Anordnung auf der Kathodenoberfläche nicht kontrolliert werden, was zu einer ungleichmäßigen Verteilung und demzufolge unausgewogener Displaybeleuchtung führen kann.

Als problematisch erweist sich die Vakuumversiegelung der Displays. So stellt sich die exakte Kontrolle des Innendrucks, der Werte um 10^{-7} Torr erreichen muß, insbesondere in der Massenproduktion als äußerst kritisch dar [Lee, 2005].

Prototypen

In den zurückliegenden Jahren wurden mehrere Prototypen CNT-basierter Bildschirme präsentiert. So stellte Motorola im Mai 2005 auf der „Society for Information Display Conference“ in Boston ein 5-Zoll Flach-Display (Dicke: 1/8 Zoll) vor, das auf der firmeneigenen „nano-emissive displays“ Technologie (NED) beruht, mit der CNTs in-situ auf dem Substrat synthetisiert werden. Erklärtes Ziel ist die Weiterentwicklung in Richtung großer TV-Bildschirme [Motorola, 2005].

Im September 2005 erbrachte Applied Nanotech Inc. den „proof of concept“ für einen 25-Zoll CNT-TV-Bildschirm, der aus eigenen, wie auch aus Komponenten japanischer Displayhersteller zusammengesetzt war. Für den Demonstrations-Bildschirm wurde eine CNT-Paste mit low-cost Drucktechnologie aufgebracht, die sich auch auf größere Bildformate anwenden läßt.

CNT-basiertes E-Paper

Im Oktober 2008 demonstrierte Samsung gemeinsam mit Unidym auf dem International Meeting on Information Display (iMiD) in Korea ein E-Paper-Display, das erstmals auf Kohlenstoff-Nanoröhren basiert. Es handelt sich dabei um ein farbiges Aktivmatrix-Display mit einer Größe von 14,3 Zoll. Damit ist es zugleich eines der größten E-Paper-Display, die derzeit erhältlich sind. Für das Display wird keine Hintergrundbeleuchtung gebraucht, so dass es eine vergleichsweise hohe Energieeffizienz aufweist. Die Technologie soll vor allem den Markt für mobile Elektronik adressieren [Samsung, 2008].

Flexible CNT-Polymerschichten als Feldemitter

Neben diesen bereits sehr kommerzialisierungsnahen Prototypen bleiben CNT-basierte FEDs weiterhin Gegenstand eher grundlagenorientierter Forschung. So wurde eine potenzielle CNT-Displayalternative von Wissenschaftlern der Northeastern University, Boston, der New Mexico State University und des Rensselaer Institutes aufgezeigt [Jung, 2006]. Dort wurde ein lithografisch hergestelltes geordnetes Array senkrecht stehender Nanoröhren in eine flüssige Kunststoff-Matrix eingebettet. nach Aushärtung des Polymers, ließ sich die dünne, regelmäßig mit Nanoröhren besetzte, extrem flexible Schicht vom Substrat lösen. Für diese Schichten wurden neben mechanischer Robustheit auch sehr gute Feldemissions-

Eigenschaften demonstriert, so dass zukünftige Anwendungen in der Bildschirmtechnologie möglich erscheinen.

Ursprünglich wurden CNT-Bildschirme für den Einsatz als Kleindisplays beispielsweise in Navigationssystemen und TV-Displays in Flugzeugsitzen entwickelt. Trotz teilweise erfolgreicher Prototypen gibt es anhaltende Schwierigkeiten in der Massenproduktion, so dass sich die Markteinführung bis heute verzögert. Inzwischen beherrschen LCD-Bildschirme auch den Markt der Kleindisplays.

Einsatzfelder

Monitore auf CNT-FED Basis werden derzeit verstärkt für größerformatige Anwendungen, insbesondere den Formatbereich zwischen LCD- und Plasmapaneln entwickelt. Das ultimative Ziel bilden TV-Anwendungen. Durch ihre hohe Bildqualität und ihre vergleichsweise niedrigen Produktions- und Energieverbrauchs-kosten erscheinen sie hier gegenüber Flüssigkristall- und Plasmabildschirmen konkurrenzfähig.

Neben dieser potenziellen Wettbewerbssituation zu den etablierten Flachdisplaytechnologien stehen CNT FEDs derzeit noch nicht ausgereiften, aber dennoch für die Zukunft vielversprechenden Technologien wie den „Surface Conduction Electron Emitter Displays“ (SED) [Neasia, 2005], vor allem aber organischen und polymeren Leuchtdioden Displays (OLED und PLED) gegenüber.

Alternative Displaytechnologien

Im Vergleich von CNT- und OLED-Displays sind neben den Eigenschaften der Displays selbst die Produktionsverfahren bzw. die mit ihnen verbundenen Kosten von großer Bedeutung. Für beide Displaytypen gibt es Ansätze, die entweder Gasphasenabscheidung oder Drucktechniken nutzen.

CNT-FED vs OLED-Displays

- CNT-FED
 - („in situ“-Synthese direkt auf Substrat) CVD
 - (Verwendung vorsynthetisierter CNTs) Siebdruck
- OLED Vakuum PVD
- PLED Ink-Jet-Druck

Die Druckverfahren stellen produktionstechnisch jeweils die günstigeren Ansätze dar, jedoch unterscheiden sich Ink-Jet- und Siebdrucktechnologie grundlegend. Für etablierte Massenhersteller von Kathodenstrahl-Bildschirmen, Plasmadisplays und TFT-LCDs gehören Siebdruckverfahren und Vakuumversiegelung zu den Kerntechnologien. Der geringere „verfahrenstechnische Abstand“ zur Produktion von CNT-FEDs begünstigt aus der Sicht einiger etablierter Bildschirmhersteller die Entwicklung von Nanoröhrendisplays auf der Basis vorsynthetisierter CNTs [Lee, 2005].

Tab. 3.2-1 stellt einige Eigenschaften von OLED- und CNT-Displays der etablierten LCD-Technologie gegenüber.

	CNT-FED	OLED (PLED)- Display	LCD
	<ul style="list-style-type: none"> ○ selbstemittierend ○ bislang nur Prototypen ○ CVD-Verfahren oder Siebdruck zur Beschichtung der Kathode mit CNTs 	<ul style="list-style-type: none"> ○ selbstemittierend ○ OLEDs auf Basis kleiner org. Moleküle im industriellen Produktionsstadium ○ großflächige PLED-TV-Anwendungen in Entwicklung 	<ul style="list-style-type: none"> ○ nicht selbstemittierend (Backplane Beleuchtung erforderlich) ○ weitest verbreiteter Flachbildschirm
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> ○ großer Betrachtungswinkel ○ robuste anorganische Materialien ○ geringer Energieverbrauch ○ schnelle Schaltzeiten ○ gute Farbqualität ○ gute Helligkeit ○ Kathodenbeschichtung per Siebdruck: kostengünstig ○ Kathodenbeschichtung per CVD: gute Kontrollierbarkeit der Homogenität der Feldemitter Struktur 	<ul style="list-style-type: none"> ○ großer Betrachtungswinkel ○ kostengünstiger Produktionsprozess ○ flexible Substrate ○ schnelle Schaltzeiten ○ gute Farbqualität 	<ul style="list-style-type: none"> ○ gute Helligkeit ○ geringer Energieverbrauch ○ ausgereifte industrielle Massenproduktion
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> ○ Vakuumversiegelung in der Massenproduktion noch schwierig ○ unzureichende weiße Leuchtstoffe für BLU-Applikationen ○ Kathodenbeschichtung per CVD aufwändig ○ Kathodenbeschichtung im Siebdruck: schlechte Kontrollierbarkeit der Feldemitter Struktur 	<ul style="list-style-type: none"> ○ noch begrenzte Betriebsdauer ○ O₂- und H₂O-exposition muß vermieden werden; Gefahr der Zersetzung des org. Materials ○ noch keine befriedigende flexible Versiegelung 	<ul style="list-style-type: none"> ○ eingeschränkter Betrachtungswinkel ○ träge Schaltzeit ○ teilweise unzureichende „Schwarzwerte“ ○ eingeschränkte Farbqualität

Tab. 3.2-1: Eigenschaften CNT-basierter Feldemitter-Displays im Vergleich zu OLED- und Flüssigkristall-Displays

CNT-FED als Hintergrundbeleuchtung (CNT BLU)

Eine weitere Anwendung großflächiger CNT-basierter Feldemitter im Umfeld der Flachbildschirmtechnologie zeichnet sich in der Verwendung als Hintergrundbeleuchtung ab, auf die etwa 50 % der Kosten bei der Herstellung von LCD-TV Bildschirmen entfallen.

Bei Applied Nanotech Inc. wird eine Variante diskutiert, bei der eine großflächige CNT-basierte Weißlichtquelle als kostengünstige Backplane-Beleuchtung für LCD-Bildschirme eingesetzt werden soll. Mit einer Einführung wird in näherer Zukunft gerechnet [Applied Nanotech, 2005]

In Taiwan gibt es Entwicklungen in die gleiche Richtung. So wurde am Industrial Technology Research Institute (ITRI) im Jahr 2000 ein CNT-FED Projekt gestartet, in dessen Rahmen Ende 2004 eine CNT-basierte 20-Zoll „Backlight Unit“ (BLU) als preisgünstige Hintergrundbeleuchtung für Flüssigkristall-Bildschirme demonstriert werden konnte [Lee, 2005]. Nach Angaben des ITRI lassen sich CNT-basierte BLUs zu etwa einem Drittel der Kosten konventioneller BLUs produzieren.

Kritisch im Bereich der BLU-Anwendungen ist neben der Vakuumversiegelung die derzeit noch zu geringe Leuchtstoff-Effizienz. An der Entwicklung effizienterer Leuchtstoffe wird intensiv geforscht [Lee, 2005].

3.2.2 Feldemissions-Beleuchtung

Neben Bildschirmen wurden Prototypen verschiedener weiterer CNT-basierter Feldemitter demonstriert. Hier sind vor allem Lampen, Röntgenröhren, Röntgen-Scanner und Mikrowellenverstärker zu nennen.

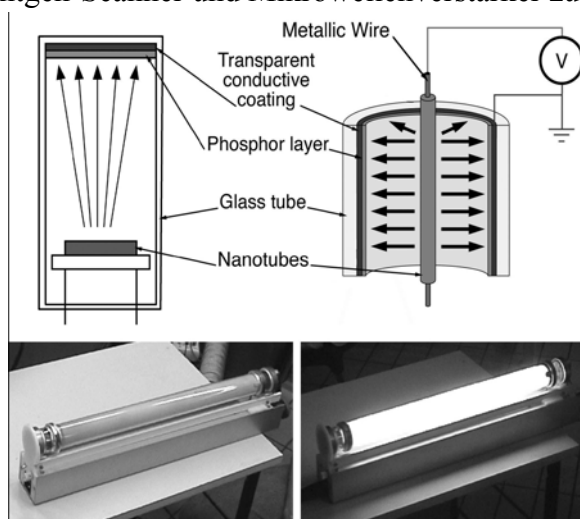


Abb. 3.2-3: (oben) Schematische Darstellung lumineszenter Elemente mit einer flachen (oben links) und einer zylindrischen (oben rechts) lumineszenten Oberfläche. (unten) Realisation einer lumineszenten Röhre mit CNT-Kathode. (Quelle: [Bonard, 2001])

Das erste kommerzielle Gerät mit einer CNT-basierten Kathode war eine Feldemissionslampe [Saito, 2000], [Chen, 2003]. In einer Konfiguration, die einer herkömmlichen Vakuumröhre ähnelt (Abb. 3.2-3), ist die End-Oberfläche der Röhre mit Leuchtstoffen beschichtet, die durch Elektronenbeschuss zur Lumineszenz angeregt werden. Lebensdauern von 8000 Stunden wurden erreicht [Saito, 2000].

CNT-
Feldemissionslampe

Eine weitere Konfiguration wurde als mögliche Alternative zu traditionellen Leuchtstoffröhren entwickelt. Hierzu werden CNTs auf einen zylindrischen Metalldraht aufgebracht, der sich als Kathode in der Mitte einer mit Leuchtstoffen beschichteten Glasröhre befindet. Die Glasröhre ist mit leitenden Schichten überzogen und bildet die Anode [Bonard, 2001]. Als Prototyp wurde eine 40 cm lange Röhre realisiert, die im Unterschied zu konventionellen Beleuchtungsröhren spontan startet, einfach „dimmbare“ ist und eine größere Helligkeit erreicht [Croci, 2004]. Allerdings ist der Energieverbrauch erheblich höher, da die Effizienz der durch Kathodolumineszenz angeregten Leuchtstoffe etwa fünffach geringer ist als die der durch die UV-Emission einer Plasmaentladung angeregten Phosphore in konventionellen Gasentladungsröhren [de Jonge, 2004].

3.2.3 Röntgenröhren

Röntgenstrahlung wird in medizinischen und industriellen Anwendungen vielfach genutzt. Dabei hat sich der prinzipielle Aufbau einer Röntgenröhre im letzten Jahrhundert nicht grundlegend verändert. Hoher Energieverbrauch und geringe Ansprechzeiten thermionischer Elektronenquellen lassen die Röntgenerzeugung aus „Kaltmission“ interessant erscheinen. Zudem begrenzen die hohen Betriebstemperaturen konventioneller Röntgenquellen deren Lebensdauer und verhindern weitere Miniatürisierungen. Versuche mit ultra-feinen Metallspitzen als „Kaltmitter“ litten jedoch unter mechanischen und thermischen Stabilitätsproblemen bedingt durch unerwünschte Bogenentladungen und „Kation-Sputtering“ [Sugie, 2001]. Durch ihre außergewöhnliche Stabilität bieten Kohlenstoff-Nanoröhren die Möglichkeit, diesen Schwierigkeiten auszuweichen.

2001 konnten Sugie et al. am Nagoya Institute of Technology einen CNT-basierten Feldemitter als Primärelektronenquelle in einer Röntgenröhre demonstrieren [Sugie, 2001]. Unter Vakuum-Bedingungen von 2×10^{-7} Torr, konnten bessere Röntgenbild-Auflösungen als mit herkömmlichen thermionischen Emittoren erzielt werden. Dabei spielte es keine Rolle, ob eine biologische oder eine nicht-biologische Probe untersucht wurde. Die verbesserte Bildqualität kann mit der gleichförmigeren Energieverteilung der aus CNTs emittierten Elektronen erklärt werden.

An der University of North Carolina, Chapel Hill konnten Yue et al. ein CNT-basiertes Röntgengerät zur medizinischen Diagnostik demonstrieren [Yue, 2002]. Das Instrument lieferte kontinuierliche und gepulste Röntgenstrahlung mit programmierbarer Abfolge und Repetitionsrate. Die Strahlungsintensität war ausreichend um Röntgenbilder menschlicher Extremitäten aufzunehmen.

CNT-Schichten haben das Potenzial zum Einsatz in tragbaren Röntgenspektrometern und energiesparenden langlebigen Mini-Röntgenröhren für medizinische und technische Anwendungen und werden

CNT-Feldemitter
als Primärelektronenquelle

CNT-
Röntgenspektrometer

als kommerzielle Produkte angeboten [Sarrazin, 2004], [Sarrazin, 2005]. Der Hauptvorteil gegenüber konventionellen Röntgenquellen besteht in der „Kaltmission“, also der Möglichkeit, auf ausgedehnte thermionische Elektronenquellen verzichten zu können, was signifikante Miniaturisierungen ermöglicht. Weitere Vorzüge sind in der größeren Stabilität der Elektronenemission und den höheren erreichbaren Stromdichten zu sehen. Yue et al. erreichten einen Elektronenstrom von 28 mA mit einer 0,2 cm² großen CNT-Kathode [Yue, 2002], Sarrazin et al. konnten Stromdichten von bis zu 1 A/cm² erzielen [Sarrazin, 2005].



Abb. 3.2-4: CNT-basierte Feldemissionsröntgenröhre. (Quelle: <http://xintek.com>)

Ebenfalls an der University of North Carolina, gelang es in Zusammenarbeit mit dem Nanotechnologie Start-up Xintek Inc., eine Multistrahl Feldemitter-Röntgenquelle zu konstruieren, mit der ein „winkelscanning“ des Röntgenstrahles ausgeführt werden kann [Zhang, 2005]. Damit ist es möglich, ein Objekt unter verschiedenen Projektionswinkeln abzubilden und dreidimensionale Aufnahmen anzufertigen, ohne die Röntgenquelle oder das Objekt mechanisch zu bewegen. Die zentrale Komponente bildet eine CNT-Feldemissionskathode mit einem Array aus fünf elektronen-emittierenden Pixeln. Über eine MOSFET Transistor Elektronik ist jedes Pixel individuell adressierbar. Röntgen-Scanner dieser Art können eine schnellere Datenaufnahme sowie einen vereinfachten Geräteaufbau ermöglichen. Mit der inzwischen patentierten Technologie lassen sich kompakte Scanner bauen, die im Vergleich zu herkömmlichen Röntgen-Screeningtechnologien preiswerter herzustellen sind, weniger Energie verbrauchen und eine hohe Bildauflösung besitzen. Neben dem Einsatz in der medizinischen Diagnostik sind CNT-basierte Computertomographie-Scanner im Bereich der Screening- und Inspektionstechnologien vielversprechend (z. B. Personen- und Gepäcküberprüfung in der Flug- und Transportsicherheit). Daneben ist das System nach Meinung der Forscher auch für Hochgeschwindigkeits-Röntgenkameras geeignet, mit der

CNT-basierte
Röntgenscanner

schnell bewegte Objekte oder Fahrzeuge besser durchleuchtet werden können.

3.2.4 Hochauflösende Elektronenstrahl-Instrumente

Elektronenquellen aus einzelnen Kohlenstoff-Nanoröhren können die Geschwindigkeit und Auflösung hochauflösender Elektronenstrahl-Instrumente verbessern. Dazu zählen etwa Elektronenmikroskope und Instrumente zur Elektronenstrahl-Lithographie oder zu Elektronenstrahl-unterstützten Abscheidungsverfahren. Typischerweise werden diese Geräte mit Schottky-Emittern als Elektronenquelle betrieben, die eine ausgereifte Technologie darstellen und bezüglich Elektronenstrom-Intensität („Helligkeit“), Energie-Verteilungsbreite, Stabilität und Lebensdauer bereits sehr gute Eigenschaften aufweisen. Kommerziell erhältliche „Kaltmitter“ konnten für solche Anwendungen daher schon frühzeitig verworfen werden [Orloff, 1989].

CNT-Feldemitter
in der Elektro-
nenmikroskopie

Für CNT-basierte Elektronenquellen ergibt sich ein anderes Bild. So konnte u. a. de Jonge am Philips Research Center zeigen, dass sich die Emissions-„Helligkeit“ unter Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren um eine Größenordnung verbessern ließ [de Jonge, 2004]. Auch die Verteilungsbreite der Elektronenenergie reduziert sich bei Einsatz von CNT-Kathoden [de Jonge, 2003]. Mit diesen verbesserten Eigenschaften lassen sich räumliche und energetische Auflösung von Raster-Elektronenmikroskopen erhöhen. Ein höherer Elektronenstrom ermöglicht zudem eine beschleunigte Bildaufnahme bzw. schnellere Prozess-Zeiten bei Elektronenstrahl-unterstützter Abscheidung.

CNT-Feldemitter
in der Elektronen-
strahl-Lithogra-
phie

Einsatzperspektiven für CNTs bieten sich auch im Bereich der Elektronenstrahl-Lithographie (EBL). Ein größerer Elektronenstrom könnte auch hier die Prozess-Geschwindigkeit erhöhen. Zudem sind EBL-Geräte typischerweise mit einer einzelnen Elektronenquelle ausgestattet. Eine interessante Option ist hier die Anordnung vieler Kohlenstoff-Nanoröhren zu einem Array von Elektronenemittern. Einzelne Nanoröhren wurden in diesem Zusammenhang bereits in „Gate-Strukturen“ eingebettet und mit Mikrolinsen versehen [Pirio, 2002].

Ungelöst bleibt einstweilen jedoch das Problem der zuverlässigen Reproduzierbarkeit in der Herstellung homogener CNT-basierter Elektronenemitter mit den erforderlichen Eigenschaften. Verbesserungen von Produktionsprozessen unter exakter Kontrolle von Form und Zustand einzelner CNTs stehen noch aus [de Jonge, 2004].

3.2.5 Mikrowellenverstärker

Arrays regelmäßig angeordneter homogener Kohlenstoff-Nanoröhren wurden als vielversprechende Elektronenquellen zur Anwendung in Mikrowellenverstärkern demonstriert [Teo, 2005] und bieten ein Anwen-

dungspotenzial im Telekommunikationsbereich, sowie insbesondere auch im Bereich der Raumfahrt und Satelliten-Kommunikation.

Konventionelle Mikrowellenverstärker basieren auf einem von einer heißen Kathode erzeugten konstanten oder sehr niederfrequenten Elektronenstrom. Die Elektronen durchtreten typischerweise eine Spule, an die das zu verstärkende RF-Signal angelegt ist. Unter der Einwirkung des Mikrowellenfeldes werden die Elektronen alternierend beschleunigt und abgebremst und werden somit in sog. „Bunches“ moduliert. Diese Bündel werden verstärkt und in einer zweiten Spule in das amplifizierte RF-Signal konvertiert. Neben der begrenzten Konversionseffizienz zeichnen sich Mikrowellengeräte bedingt durch ihren Aufbau insbesondere durch ihr Gewicht von etwa 1 kg aus. Speziell in der Satellitenkommunikation und vor dem Hintergrund einer Vielzahl solcher in einem Telekommunikationssatelliten benötigten Verstärker ergibt sich hieraus ein erheblicher Kostenfaktor.

Unter Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren als Elektronenemitter läßt sich das Gewicht um etwa 50 % reduzieren. Dabei unterscheidet sich der Aufbau eines CNT-basierten RF-Verstärkers insofern grundlegend, als das CNT-Array als „Kaltmitter“ direkt mit dem zu verstärkenden Signal angesteuert werden kann. Entsprechend der angelegten Frequenz erfolgt die modulierte Bündelung des Elektronenstrahles bereits an der Quelle. An der University of Cambridge und bei Thales Research and Technology konnte ein Prototyp demonstriert werden, der bei 1,5 GHz Elektronen-Stromdichten von $1,3 \text{ A/cm}^2$ (12 A/cm^2 peak) erreichte. Diese Werte sind bereits im Prototypenstadium denen gängiger Geräte vergleichbar, und haben das Potenzial zur Herstellung sehr leichter, kompakter und leistungsfähiger Instrumente. Nach 40-stündigem Dauerbetrieb wurde an den Kohlenstoff-Nanoröhren keine Degradation durch Elektromigration festgestellt [Teo, 2005]. Weitere Arbeiten gehen derzeit in Richtung der Erschliessung höherer Frequenzbereiche oberhalb von 30 GHz.

Direkte Signalansteuerung zur Elektronenstrahlmodulation

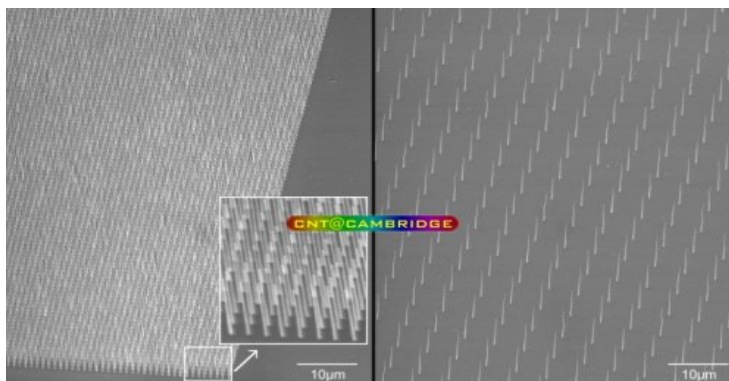


Abb. 3.2-5: Homogenes Wachstum von Kohlenstoff-Nanoröhren für Elektronen-Emissionsquellen. (Quelle: K. Teo, <http://www.g.eng.cam.ac.uk/cnt/>)

Um die Effizienz CNT-basierter Mikrowellengeräte sicherzustellen bzw. weiter zu optimieren werden regelmäßige Arrays homogener, vertikal ausgerichteter, einzelner CNTs (Durchmesser: 50 nm, Länge: 5,5 µm, Abstand: 10 µm) mittels PECVD erzeugt und als Kathoden verwendet [Milne, 2006] (Abb. 3.2-5).

3.2.6 Bewertung

Breites Anwen-
dungsspektrum

Aus den Feldemissionseigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren ergibt sich eine Vielzahl potenzieller Anwendungen. Das Spektrum reicht von Displays und allgemeinen Beleuchtungselementen über Röntgen- und Mikrowellengeneratoren bis zu hochauflösenden Elektronenstrahl-Instrumenten. Die Produktion erster kommerzieller Produkte ist bereits erfolgt bzw. kann in näherer Zukunft erwartet werden.

Das größte Umsatzpotenzial ergibt sich für Feldemissions-Displays (FED), die den Markt für Flachbildschirme adressieren und sich als potenzielle Alternative zu den etablierten Flüssigkristall- und Plasmabildschirmen abzeichnen. Namhafte Hersteller demonstrierten in den zurückliegenden Jahren Prototypen; dennoch gestaltet sich der Übergang zur industriellen Massenfertigung schwierig und zahlreiche bereits angekündigte Markteinführungen mußten z. T. verschoben werden. Wesentliche Hürden bestehen derzeit noch in der Gewährleistung homogener CNT-Emitterverteilungen auf den Substraten und der Qualitätssicherung in der Großserienproduktion insbesondere bei der Evakuierung der Bildröhren.

CNT-FED; zukünf-
tige Marktdurch-
dringung

Eine Abschätzung der zukünftigen Marktdurchdringung CNT-basierter Flachbildschirme ist schwierig. Zum einen benötigt vor allem die industrielle Fertigungstechnik bis zur endgültigen Marktreife noch weitere Anstrengungen. Zum anderen wird die bereits jetzt etablierte und marktdominante LCD-Technologie stetig weiterentwickelt. Daneben stellt vor allem die OLED-Technologie eine weitere, von Experten oft als noch aussichtsreicher eingeschätzte Displayalternative dar. Sie hat zwar derzeit ebenfalls noch keine ausreichende Marktreife erreicht, wird jedoch für die Zukunft als eine der viel versprechendsten Technologien angesehen. Entscheidend für neue Displaytechnologien wird die Abwägung erreichbarer technischer und wirtschaftlicher Vorteile gegenüber den etablierten Technologien sowie die Möglichkeit einer praktikablen Einpassung in bereits bestehende Fertigungsanlagen sein.

CNT-FED; wirt-
schaftliche Be-
deutung

Die Bedeutung, die der CNT-basierten Displaytechnologie beigemessen wird gestaltet sich in verschiedenen Ländern bzw. Regionen unterschiedlich. Der Umfang öffentlicher Förderung und industriellen Engagements ist in Ostasien außerordentlich stark und spiegelt die Tatsache, dass die global bedeutendsten Display Hersteller überwiegend japanische, koreanische oder taiwanesischen Unternehmen sind, deren F&E-Zentren sowie Produktionsanlagen sich vorwiegend in den jeweiligen Heimatländern

befinden. Neben den genannten Ländern ist auch in China ein verstärktes Engagement festzustellen.

Während die Display-Industrie in Ostasien eine volkswirtschaftliche Schlüsselstellung einnimmt, ist deren Bedeutung in den USA und in Europa weitaus geringer und sowohl Industrieforschung als auch Forschungsförderung auf diesem Gebiet fallen vergleichsweise niedriger aus. In Deutschland kommt der Forschung im Bereich CNT-basierter Bildschirmtechnologien eine geringe Bedeutung zu.

Im Vergleich zum Displaybereich adressieren andere CNT-Feldemitteranwendungen eher Nischenmärkte.

CNT-Feldemitter;
andere Anwen-
dungen

Als aussichtsreich kann der Bereich CNT-basierter Röntgenquellen angesehen werden, die bei Energieeffizienz, Langlebigkeit, Miniaturisierbarkeit und Bildauflösung Vorteile versprechen. Erste CNT-Röntgenröhren werden bereits kommerziell angeboten. Anwendungsfelder ergeben sich neben der Medizintechnik beispielsweise auch für Materialprüfung und Sicherheitstechnik, Bereiche, in denen deutsche Unternehmen eine auch international konkurrenzfähige Stellung einnehmen.

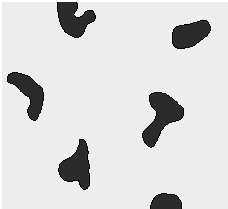
Signifikantes Anwendungspotenzial kann auch im Bereich von Beleuchtungselementen gesehen werden. Allerdings stellt sich die Energieeffizienz im Vergleich zu gängigen Leuchtstoffröhren derzeit noch ungünstig dar. Entscheidend ist hier vor allem die Entwicklung effizienterer Leuchtstoffe.

Als Nischenmärkte mit geringerer wirtschaftlicher Bedeutung können Elektronenstrahl-Emitter oder Mikrowellengeneratoren angesehen werden. Zwar lassen sich durch den Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren potenzielle Vorteile gegenüber herkömmlichen Emissionstechnologien erreichen, die im Prototypenstadium auch bereits demonstriert werden konnten, doch sind hier bis zur Marktreife noch Weiterentwicklungen erforderlich, insbesondere bezüglich der gezielten, kontrollierbaren und reproduzierbaren Herstellung und Positionierung von Nanoröhren mit spezifischen elektrischen Eigenschaften. Die Anforderungen gehen in dieser Hinsicht konform mit den Erfordernissen für eine massenproduktionstaugliche Fertigung CNT-basierter Nanoelektronik.

3.3 Kompositmaterialien

3.3.1 Elektrisch Leitfähige Polymerkomposite

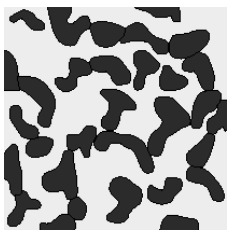
Einzelne Partikel



Unvollständiges Netzwerk



Perkolation



Ist die Perkulationsgrenze erreicht, wird ein Komposit leitfähig. Die Perkulationsgrenze ist für die länglichen CNTs deutlich niedriger als für die kugelförmigen Carbon Black Partikel.

Kohlenstoff-Nanoröhren werden derzeit als Kompositmaterialien für Kunststoffe, Metalle und Keramiken untersucht. Am weitesten sind die Entwicklungen bei den Kunststoffkompositen vorangeschritten. Hier wird am Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren mit den folgenden Zielrichtungen gearbeitet:

- Herstellung antistatischer und elektrisch leitfähiger Komposite
- Mechanische Verstärkung
- Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit und
- Flammenschutz

Von diesen vier Anwendungsoptionen ist der Einsatz von CNTs für die Herstellung elektrisch leitfähiger Kunststoffe kommerziell am weitesten fortgeschritten. Aufgrund ihrer großen Länge im Verhältnis zum Radius und ihrer hohen Leitfähigkeit sind CNTs ein idealer Kompositbestandteil, um die Leitfähigkeit von Kunststoffen zu erhöhen, da die Perkulationsgrenze¹ bereits bei deutlich niedrigeren Konzentrationen erreicht wird, als bei den bislang eingesetzten kugelförmigen Füllstoffen.

Derzeit wird hauptsächlich Carbon Black als Kompositkomponente verwendet, um Kunststoffe leitfähig zu machen, wobei der Anteil der Kohlenstoffpartikel bei etwa 10 % liegt. Im Vergleich dazu müssen je nach Prozessbedingungen nur 0.01 % bis 0.004 % MWNTs zugesetzt werden, damit Leitfähigkeit erreicht wird. [Robertson, 2004]. Bei der Verwendung von CNTs ergeben sich im Vergleich zu Carbon Black folgende Vorteile:

- Aufgrund der geringeren Mengen an Füllstoff, bleiben die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes weitgehend erhalten.
- Deutlich verbesserte Oberflächenbeschaffenheiten
- Geringerer Abrieb, was besonders von Bedeutung für Anwendungen in der Halbleiterindustrie ist, wo Staubbildung minimiert werden muß.

Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaftskombinationen von CNT-Kompositen werden sie bereits seit einigen Jahren in einer Reihe von Anwendungen eingesetzt [Hyperion, 2004], [Baughman, 2002]:

¹ Die Perkulationsgrenze in einem Kompositmaterial ist erreicht, wenn der leitfähige Füllstoff kontinuierliche Pfade durch das Matrixmaterial bildet und damit das Komposit leitfähig wird.

- Seit den 90er Jahren finden CNT-Komposite Einsatz im Automobilbau für Benzinschläuche und -filter, um elektrostatische Aufladung zu vermeiden. Nach Aussagen von Hyperion Catalysis, sind bereits 60 % der in den USA produzierten Autos damit ausgestattet.
- Weiterhin befinden sich Karosserieteile, wie Spiegelgehäuse und Stoßdämpfer auf dem Markt. Die Leitfähigkeit solcher Bauteile ist für die Automobilindustrie von Bedeutung, da sie elektrostatisch lackieren werden können. Solche Lackierverfahren lassen sich auch für nichtleitende Kunststoffe einsetzen, jedoch muß dann in einem zusätzlichen Arbeitsschritt der Kunststoff mit einem leitfähigen Primer behandelt werden.
- CNT-Komposite werden auch für die Herstellung von Geräten eingesetzt, die in der Halbleiterindustrie Verwendung finden.

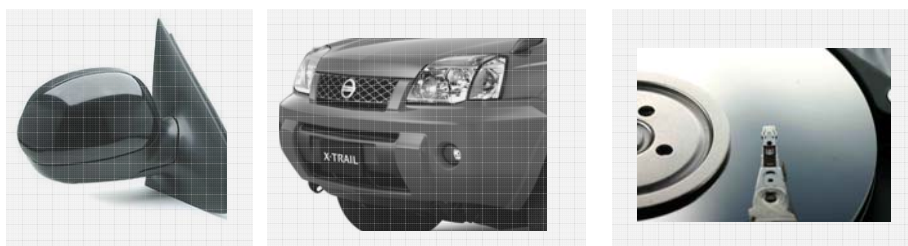


Abb. 3.3-1: Anwendungen von CNT-Polymerkompositen. Links: Das Spiegelgehäuse vom Ford Taurus enthält CNTs, um die elektrostatische Lackierung zu vereinfachen. Mitte: Auch die Stoßdämpfer des X-Trail Modells von Nissan bestehen aus einem CNT-Komposit. Rechts: In der Produktion von Festplatten und Mikrochips werden Geräte aus CNT-Polymerkompositen eingesetzt, da sie aufgrund der Leitfähigkeit antistatische Eigenschaften haben und zu geringem Abrieb neigen (Vermeidung von Staubbildung). (Quelle: Ford, Nissan, Adpic)

Die Einsatzmöglichkeiten von elektrisch leitfähigen CNT-Kompositen sind kaum überschaubar und reichen von Computer- und Handy-Gehäusen für die Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung bis hin zu antistatischen Fußböden und großflächigen Heizelementen [ZTC-Bd 43, 2003], [ZTC-Bd 53, 2004], [Barrera, 2005], [ZTC-Bd 63, 2006].

In Deutschland arbeitet zum Beispiel die Fraunhofer-Technologie-Entwicklungsgruppe an CNT-Halbzeugen in Papierform, die sich mit Materialien wie Kunststoffen oder Textilien verbinden lassen, um sie so leitfähig zu machen. Das größte Potenzial wird derzeit in der Wärmeerzeugung gesehen. Demonstriert wurde die Funktionsfähigkeit bereits mit Heizelementen für Nierengurte, Autospiegel und Wasserboiler. Das Anwendungsspektrum dieser äußerst effizienten Heizmaterialien umfaßt auch großflächige Anwendungen wie beheizbare Flugzeugtragflächen, oder Tapetenheizungen. Besonders interessant an den CNT-Komposit-

Anwendungspotenzial leitfähiger CNT-Komposite

materialien ist die lokale Begrenzung möglicher mechanischer Schäden, die in herkömmlichen Heizmaterialien (Heizdrähten, Heizschlangen etc.) im Allgemeinen zu einem Zusammenbruch des gesamten Systems führen. Bei CNT-Materialien hingegen fällt nur die Wärmeerzeugung am lokalen Ort des Schadens aus.

CNT-Elektroden
für flexible Displays

Eine weitere interessante Anwendungsperspektive ist die Entwicklung von transparenten leitfähigen Polymerkompositen auf Basis von SWNTs. Transparente leitfähige Materialien, wie Indium-Zinnoxid (ITO), werden für die Herstellung von Displays benötigt. Für flexible Displays ist ITO allerdings nur wenig geeignet, da es brüchig ist und sich schlecht in eine Kunststoffmatrix einbetten lässt [Robertson, 2004]. Zudem ist ITO recht teuer. Viel versprechende Fortschritte wurden mit der Verwendung Bor-dotierter CNTs erzielt, die als transparente, flexible Elektroden auf Polymerfilm-Oberflächen aufgebracht wurden [Williams, 2007]. Transparente Elektroden auf CNT-Basis werden ab 2010 für Anwendungen in flexiblen, transparenten Elektronikprodukten und Displays sowie ab 2015 in Solarzellen eine signifikante Bedeutung erlangen. Die derzeitigen Preise für ITO-Elektroden könnten mittelfristig bis zu einem Faktor zehn unterboten werden. Die im Rahmen des EU-Projektes „ARCORC - Applied research roadmaps for Carbon Nanotubes - opportunities, requirements, challenges“ erstellte Roadmap sieht transparente CNT-Elektroden als eine der aussichtsreichsten Anwendungen [ARCORC, 2007].

Der Bedarf an leitfähigen Kunststoffen ist hoch und der Umsatz mit solchen Materialien wurde für 2005 auf 3,6 Mrd. US\$ geschätzt. Experten gehen davon aus, dass CNT-Komposite in diesem dynamisch wachsenden Marktumfeld große Chancen haben und in mittlerer Zukunft mehrere zehn Prozent des Marktes besetzen können [Colbert, 2003].

Aufgrund des hohen Preises für SWNTs werden für Polymerkomposite derzeit hauptsächlich MWNTs eingesetzt. Die Verwendung von SWNTs würde jedoch verschiedene Vorteile mit sich bringen. So könnte der Anteil an Kohlenstoff im Komposit weiter gesenkt werden, da SWNTs nur einwandig sind und einen kleineren Durchmesser haben. Auch sind die elektrischen Eigenschaften von SWNTs besser, so dass sich insgesamt der Anteil an Kohlenstoffnanoröhren verringern ließe. Darüber hinaus liegen SWNTs gleichförmiger in der Polymermatrix verteilt vor, was die elektrostatischen Eigenschaften verbessert. Ein verstärkter Einsatz von SWNTs ist jedoch nur zu erwarten, wenn sich die Preise denen von MWNTs annähern.

CNT-Komposit
Hersteller

Der führende Hersteller von antistatischen CNT-Kompositen ist Hyperion Catalysis (Cambridge, MA). Bereits seit den neunziger Jahren werden bei Hyperion CNT-Komposite für die Automobilindustrie und die Elektronikindustrie produziert. Seit April 2005 bietet auch Mitsui ein CNT-Polyimid-Komposit unter dem Handelsnamen AURUM™ CNT an, das in der Automobil-, Flugzeug- und Halbleiterindustrie eingesetzt wird. Darüber hinaus gibt es eine Reihe von mittelständischen Chemie-

Unternehmen, wie die RTP Company in Winona/Minnesota, die mittlerweile CNT-Kompositmaterialien mit einer ganzen Auswahl unterschiedlicher Matrix-Kunststoffe herstellen.

Leitfähige Kunststoffe erlangen auch vor dem Hintergrund der sich verstärkenden F&E-Tätigkeiten im Bereich organischer Elektronik an Bedeutung [ZTC-Bd, 2009]. Sie basiert auf elektrisch leitenden und halbleitenden organischen Materialien, insbesondere Polymeren. Der wesentliche Vorzug der organischen Elektronik ist die Anwendbarkeit von Standard-Druckverfahren. Sie repräsentieren die schnellste und kostengünstigste Methode zur Herstellung elektronischer Schaltungen in großer Stückzahl [Fix, 2008]. Ein weiterer Anwendungsschwerpunkt der organischen Elektronik sind Solarzellen. Angesichts des verstärkten Bedarfs an erneuerbaren Energien und der Engpässe bei der Versorgung mit reinem Silizium, kommt der organischen Photovoltaik eine steigende Bedeutung zu. Eine der Schlüsselfragen bei allen Anwendungen im Bereich der organischen Elektronik ist die Herstellung und Aufbringung leitfähiger Tinten zur Erzeugung von Leiterbahnen. Im Rahmen der „Innovationsallianz CNT“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) widmet sich etwa das Verbundprojekt „CarboInk“ dieser Fragestellung. Hier sollen innovative Tinten für neuartige Solarzellen entwickelt werden.

Polymerelektronik, organische Solarzellen, leitfähige Tinten

3.3.2 Mechanisch verstärkte Polymerkomposite

Neben der Herstellung von leitfähigen Kunststoffen, steht auch die Übertragung der mechanischen Eigenschaften der CNTs im Fokus der Entwicklung von CNT-Polymerkompositen. Eine der entscheidenden Herausforderung ist es dabei, die CNTs gleichförmig in der Polymermatrix zu verteilen. Dies bereitet Schwierigkeiten, da CNTs durch die starken intermolekularen Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) Bündel mit einem Durchmesser von mehreren 10 nm bilden, die bei Auftreten von Zugkräften auseinandergezogen werden können und die Zugfestigkeit der Komposite beeinträchtigen würden. Eine weitere Herausforderung ist es, eine gute Adhäsion oder kovalente Bindungen zwischen den CNTs und der Polymermatrix zu erreichen, so dass die Kräfte an der CNT-Polymer-Grenzfläche effektiv übertragen werden [Breuer, 2005], [Harris, 2004].

In wissenschaftlichen Arbeiten wurde das Potenzial der Nanoröhren die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen zu verbessern bereits untersucht: So konnte durch einen Anteil von 1 % MWNTs in Polystyrol das E-Modul (ein Maß für die Steifheit des Kunststoffs) um 40 % erhöht werden. Durch Beimengung von 20 % SWNTs in Polyethylen (0.1-1.2 GPa) ließ sich das E-Moduls sogar vervierfachen [Barrera, 2005]. Die erreichten Verstärkungen sind bislang jedoch ein bis zwei Größenordnungen niedriger als theoretische Berechnungen vorhersagen [Robertson 2004]. Ein Hauptgrund für die bislang nur geringen Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe, sind die oben genann-

ten Probleme der Dispergierung und der Bindung der CNTs an die Polymermatrix.

Zyvex Corp.
Kentera™ Platt-
form

Zyvex Corporation, USA, hat mit Kentera™ eine Technologieplattform entwickelt, um diese Probleme zu überwinden. Dazu werden die Kohlenstoff-Nanoröhren mit einer „molekularen Brücke“ ausgestattet, die auf der einen Seite nicht-kovalent an den Nanoröhren haftet und auf der anderen Seite für die Bindung an eine quasi beliebige Polymermatrix optimiert werden kann. Die Plattform ermöglicht auch kovalente Bindungen mit dem Polymer. Diese Technologie wurde unter anderem eingesetzt, um die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen zu verbessern, die in High-End Sportgeräten eingesetzt. Dazu zählt ein Fahrradrahmen der Firma BMC, der bei der Tour De France 2005 im Phonak Team zum Einsatz kam.

Dispergierung
und Matrixbin-
dung

Im Rahmen der „Innovationsallianz CNT“ des BMBF adressiert das Projekt „CarboDis“, an dem namhafte deutsche Forschungsinstitutionen und Unternehmen wie etwa das Leibniz-Institut für Polymerforschung, Siemens, Bayer MaterialScience, Evonik Degussa, Future Carbon und andere beteiligt sind, die Probleme der Matrixbindung und Dispergierung. Hier soll die Einarbeitung von CNTs in unterschiedliche polymere Strukturen detailliert untersucht werden, so dass eine breite Arbeits- und Wissensplattform entsteht, in der die grundlegenden Abhängigkeiten zwischen Dispersionsgüte und charakteristischen Eigenschaften der polymeren Grundmaterialien (Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere) und der CNTs beschrieben sind.

CNT-Komposite
der Fraunhofer
TEG

Auch die Fraunhofer-Technologie-Entwicklungsgruppe (TEG) arbeitet an der Entwicklung von CNT-Halbzeugen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften für den Massenmarkt. Die CNT-Halbzeuge werden derzeit in Papierform hergestellt und kosten nur wenige Euro pro Quadratmeter. Das CNT-Verbundsystem lässt sich mit unterschiedlichen Materialien zu Kompositwerkstoffen verbinden. Eines der ersten Produkte, die das CNT-Halbzeug enthalten, sind Tennisschläger des Sportartikel-Herstellers Völkl (Abb. 3.3-2). Die CNTs verstärken den Rahmen an besonders belasteten Stellen und verbessern die Dämpfungseigenschaften des Tennisschlägers. Die Schläger verkaufen sich so gut, dass ein Produktionsvolumen von 90000 geplant wurde [FHG TEG, 2007].

Seit etwa zwei bis drei Jahren werden CNT-verstärkte Kunststoffe immer häufiger in kommerzialisierten Produkten eingesetzt. Oft handelt es sich um Produkte aus dem Lifestyle- und Sportbereich: Neben Tennisschlägern zählen dazu Hockey-, Golf und Basballschläger, Surfbretter, Fahrradlenker, Sporthelme oder Skier. Hier ist der Marketingeffekt bislang noch ein entscheidendes Argument für den Einsatz von CNT-Materialien. Ein verbreiteter Einsatz von CNTs in Kunststoffkompositen, mit dem Ziel die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe zu verbessern, wird von Experten in den nächsten Jahren noch nicht erwartet.

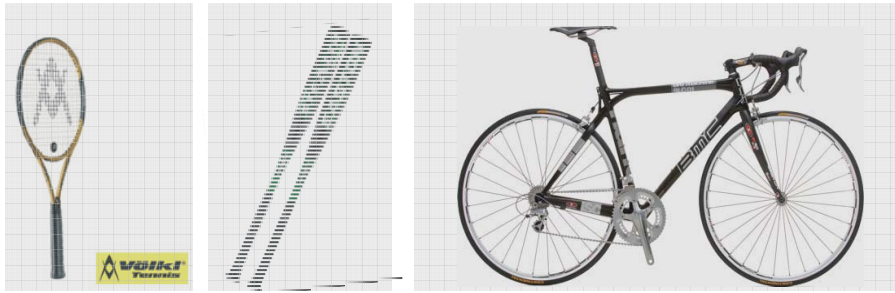


Abb. 3.3-2: Einsatz von CNTs zur mechanischen Verstärkung von Kunststoffen. Links: Tennisschläger von Völkl mit CNT verstärktem Rahmen, um die Verspannung zu verringern. Mitte: Baseballschläger von Easton aus CNT-Komposit mit verbesserten Schlageigenschaften. Rechts: Fahrrad von BMC mit Rahmen aus CNT-verstärktem Kunststoff. Der Rahmen hat ein Gewicht von weniger als ein kg und verfügt über eine exzellente Steifheit. Art der verwendeten CNTs und der Polymermatrix werden von den Herstellern für keines der aufgeführten Produkte preisgegeben. (Quelle: Völkl, Eastman, BMC)

3.3.3 CNT-Fasern

Neben der Herstellung von CNT-Kunststoffkompositen wird von verschiedenen Arbeitsgruppen an der Herstellung von CNT-haltigen Fasern und sogar reinen CNT-Fasern gearbeitet. Dabei wurde in den vergangenen Jahren eine Reihe von interessanten Erfolgen erzielt.

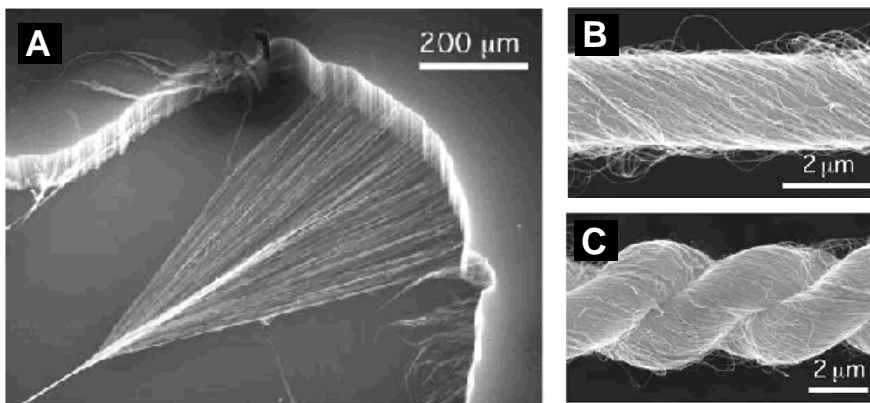


Abb. 3.3-3: A) Elektronenmikroskopische Aufnahme, die zeigt wie ein CNT-Garn aus einem MWNT-Wald gesponnen wird. B) Aufnahme eines einfachen MWNT- und C) eines geflochtenen MWNT-Garns. (Quelle: [Zhang, 2004])

Jahr	Wissenschaftliche Entwicklung	Institut
2000	Erster skalierbare Prozess zur Herstellung von reinen SWNT-Fasern	Universität Bordeaux, Dr. Poulin ¹⁾
2002	Erstes Trockenspinnverfahren	Tsinghua University, Beijing, Prof. Fan ²⁾
2003	Zugfestigkeit kann um Faktor 7 erhöht werden (SWNTs)	NanoTech Institute, UTD Texas, Prof. Baughman ³⁾
2004	Trockenspinnverfahren direkt aus dem CVD Reaktor (SWNTs und MWNTs)	University of Cambridge, U.K., Prof. Windle ⁴⁾
2004	Herstellung verdrehter CNT Garne mit hoher Leitfähigkeit (SWNTs und MWNTs)	NanoTech Institute, UTD, Texas, Prof. Baughman ⁵⁾
2005	Warmziehverfahren, Reißdehnung kann um mehr als eine Größenordnung verringert werden (SWNTs und MWNTs)	Universität Bordeaux, Dr. Poulin ⁶⁾

Tab. 3.3-1: Meilensteine in der Entwicklung von CNT-Fasern seit dem Jahr 2000. 1) [Vigolo, 2000]; 2) [Jiang, 2002]; 3) [Dalton, 2003]; 4) [Li, 2004]; 5) [Zhang, 2004]; 6) [Miaudet 2005]

Bruch- und Zugfestigkeit

Der Arbeitsgruppe von Prof. Baughman am NanoTech Institute der Universität Texas, ist es gelungen mit einem Dispersionsspinnverfahren aus SWNTs Fasern mit einer Zugfestigkeit von 1.8 GPa und einer Bruchenergie von 600 J/g herzustellen. Damit ist die Bruchenergie der CNT-Faser höher als für alle natürlichen und synthetisch hergestellten Fasern. Für Kevlar beispielsweise beträgt die Bruchenergie nur 33 J/g. Da die Zugfestigkeit des Materials immer noch einen Faktor 10 niedriger als für einzelne SWNTs ist, ergibt sich noch weiteres Potenzial, um die Fasern zu verbessern. Mit dem Verfahren konnten bereits mehrere 100 Meter lange Fäden hergestellt werden, jedoch betragen die Kosten derzeit noch 3 cents/m für eine Faser mit 10 µm Durchmesser. Die Faser ist damit nur für hochspezialisierte Anwendungen interessant [Dalton, 2003].

Hinsichtlich der Prozesstechnik ist der Arbeitsgruppe um Prof. Windle in Cambridge, UK. im Jahr 2004 ein Durchbruch gelungen: Erstmals gelang es eine CNT-Faser (MWNT und SWNT) direkt aus einem CVD-Reaktor, also aus der Gasphase zu ziehen. Der Prozess ermöglicht damit die Herstellung von CNT-Fasern in einem einstufigen Prozess [Li, 2004].

Ein weiterer Erfolg gelang Wissenschaftlern vom Paul Pascal Research Center in Baurdeaux. Sie stellten 2005 CNT-Fasern (SWNT und MWNT) mit einem Naßspinnverfahren her, die dann einer Hitzebehandlung unterzogen wurden. Mit diesem Verfahren konnte die Zähigkeit bei

niedrigen Ausdehnungen deutlich erhöht werden, gleichzeitig wurden die Fasern feuchtigkeitsunempfindlich. Mit dem Verfahren können Fasern mit einer Reißdehnung von nur 6-12 % und Zugfestigkeiten von 1.4-1.8 GPa. hergestellt werden. Das Team geht davon aus, dass das Verfahren nun die Voraussetzungen erfüllt, um zielgerichtet für spezifische kommerzielle Anwendungen weiter entwickelt zu werden [Miaudet 2005].

Potenzielle Anwendungen von CNT-Fasern werden vorerst im *Low Volume High Value* Bereich gesehen, wie Aktoren für medizinische Anwendungen, textile Aktor- und Sensorsysteme, „Wearable Electronics“, oder textile Superkondensatoren etc. Bislang sind die Kosten für die CNTs, insbesondere der SWNTs, noch zu hoch, um solche Fasern für Massenmärkte kommerzialisieren zu können. Wenn der Preise für CNTs in den nächsten Jahren deutlich fallen, gelten CNT-Fasern aber auch als aussichtsreiche Materialien für Volumenmärkte, wie schusssichere Kleidung, explosionsichere Gewebe, Aktuatoren für industrielle Anwendungen, oder lasttragende Seile in der Schiff- und Bauindustrie.

Anwendungsgebiete für CNT-Fasern

3.3.4 Keramische Komposite

Eine homogene Verteilung und eine starke Bindung zwischen CNTs- und Matrixmaterial sind in Keramiken deutlich schwieriger zu erreichen als in Polymerkompositen. Dies ist unter anderem durch die generell schwierigere Prozessierung von Keramiken bedingt. Verglichen mit den Polymerkompositen ist die Anzahl der Veröffentlichung auf dem Gebiet der CNT-Keramikkomposite auch deutlich geringer. Bei der Entwicklung von CNT-Keramikkompositen, werden zwei Hauptzielrichtungen verfolgt:

- eine Erhöhung der Bruchzähigkeit und
- ein verbessertes Temperaturmanagement

Forschungsarbeiten zeigen teilweise vielversprechende Ergebnisse. So konnte mit einem Anteil von 10 % SWNTs die Bruchzähigkeit von Al_2O_3 verdoppelt werden [Harris, 2004]. Weiterhin konnte durch einen Anteil von 1-3 % SWNTs die thermische Leitfähigkeit von Spezialwerkstoffen, die im Turbinenbau Einsatz finden, um 40-50 % reduziert werden. Da Turbinen oftmals bei Temperaturen arbeiten, die nahe dem Schmelzpunkt der an den Turbinenoberflächen verwendeten Legierungen liegen, können Verringerungen der Arbeitstemperaturen der Turbinenschaufeln um 13 °C bereits eine Verdoppelung der Lebensdauer bedeuten. Aufgrund ihrer hervorragenden Wärmeleitfähigkeit sind CNTs daher interessante Materialien für das Hitzemanagement von Turbinen und Motoren [Barrera, 2005]. Der Entwicklungsstand der Technologie ist allerdings noch nicht fortgeschritten genug, um im Rahmen dieser Analyse hinsichtlich des technischen und kommerziellen Potenzials bewertet werden zu können.

Thermisches Management spezieller Bauteile

3.3.5 Bewertung

Kompositmaterialien aussichtsreichster Bereich

Der Bereich der Kompositmaterialien wird unter allen Anwendungsfeldern für CNT als der unmittelbar Aussichtsreichste angesehen. Dies gilt insbesondere für Deutschland, das sich gerade in diesem Bereich eine viel versprechende Position erarbeitet hat. Während sich viele andere Anwendungsbereiche, wie etwa die CNT-basierte Nanoelektronik, oder Drug-Delivery noch in einem frühen Forschungsstadium befinden, haben CNT-basierte Komposite in den zurückliegenden Jahren einen Reifegrad erreicht, der zu ersten marktfähigen Produkten führte. Charakteristika des Kompositbereiches sind die überwiegende Verwendung von mehrwandigen Röhren sowie der Einsatz vergleichsweise großer Mengen von CNT-Rohmaterial. Letzteres wird mittlerweile in verschiedenen Produktionsanlagen kommerzieller Unternehmen in industriellen Maßstäben im Tonnenbereich hergestellt. Die sich ausweitende Produktion kann als Indikator für das wirtschaftliche Potenzial CNT-basierter Kompositwerkstoffe vor einem kurzen bis mittleren Zeithorizont angesehen werden.

Interessant sind vor allem elektrische leitfähige Komposite. Hier wurden im Vergleich zu konventionellen Werkstoffen Durchbrüche erzielt, die in optimierten Leitfähigkeitseigenschaften bei gleichzeitig reduziertem Materialeinsatz resultierten. Von wachsender Bedeutung sind leitfähige CNT-Komposite auch vor dem Hintergrund des sich verstärkenden Trends zur organischen Elektronik und organischen Photovoltaik. Vor allem als Ersatz für transparente ITO-Elektroden werden CNT-basierte Flächenelektroden eine große Bedeutung erlangen [ARCORC, 2007].

Mechanisch verstärkte Komposite in Konkurrenz zu CFK-Werkstoffen

Im Bereich rein mechanischer Verstärkung stellt sich die Situation für CNT-basierte Kompositwerkstoffe nicht ganz so eindeutig dar. Zwar weisen Kohlenstoff-Nanoröhren hinsichtlich der Stabilität und Reißfestigkeit hervorragende mechanische Eigenschaften auf, allerdings gelang es bislang nicht, diese im gewünschten Maß auch auf makroskopische Materialien zu übertragen. Fragestellungen insbesondere der Matrixbindung und der Dispergierung müssen hier noch weiter bearbeitet werden. Zudem stehen mechanisch verstärkte CNT-Materialien in Konkurrenz zu Kohlefaserverbundwerkstoffen (CFK), die sich in der industriellen Anwendung zunehmend etabliert haben [ZTC-Bd 72, 2007].

Im Bereich von CNT-Fasern wurden in den letzten Jahren insbesondere auch durch die Entwicklung angepasster Spinnverfahren große Fortschritte erzielt. Anwendungen ergeben sich sowohl aus der mechanischen Festigkeit der Fasern, als auch aus ihren Leitfähigkeitseigenschaften. Einige hochpreisige Anwendungen werden für die kommenden Jahre gesehen, ein breites Marktpotenzial ist derzeit aber nicht absehbar.

Ebenfalls noch im Forschungsstadium befinden sich Keramische Komposite. Auch für sie ist eine Marktrelevanz erst vor einem längerfristigen Zeithorizont absehbar.

3.4 CNT-basierte Membranen

Membranfiltrationsverfahren gewannen in den zurückliegenden Jahren stark an Bedeutung und werden inzwischen als Schlüsseltechnologien angesehen. So sind die Reinigungsleistungen insbesondere bei der Wasseraufbereitung gut und auch die Anschaffungskosten sind gesunken. Zur Anwendung kommen Membranen etwa bei der Abwasserbehandlung oder der Meerwasserentsalzung. Membranen mit gepackten Kohlenstoff-Nanoröhren zeigen besonders hohe Durchflussraten und werden von einigen Forschungsinstitutionen untersucht [ZTC-Bd 76, 2008].

Steigende Bedeutung von Membrantechnologien

Am Lawrence Livermore National Laboratory und der University of California in Berkeley wurde eine hoch selektive Membran entwickelt, deren Poren aus Kohlenstoff-Nanoröhren bestehen. Dabei ließ man auf einem Silizium-Chip zunächst einen Wald aus senkrechten Nanoröhren wachsen. Die Zwischenräume wurden anschliessend mit einer Siliziumnitrid-Matrix aufgefüllt. Das unterliegende Silizium-Substrat wurde in einem punktuellen Ätzprozess an einigen Stellen entfernt, so dass dort nanoporöse Durchlässe entstanden [Holt, 2006].

Die an der Membran gemessenen Durchflussraten von Wasser, sowie verschiedener kohlenstoffhaltiger (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_4H_6 , C_4H_8) und kohlenstofffreier Gase (H_2 , He, Ne, N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , Xe) lagen um mehrere Größenordnungen über den theoretisch zu erwartenden Werten. Sie lagen deutlich über denen konventioneller Polykarbonat-Materialien, obgleich die Porendurchmesser um mehrere Größenordnungen kleiner sind. Verantwortlich hierfür ist vermutlich die extrem glatte innere Oberfläche der CNTs [Holt, 2006].

Durchflussraten

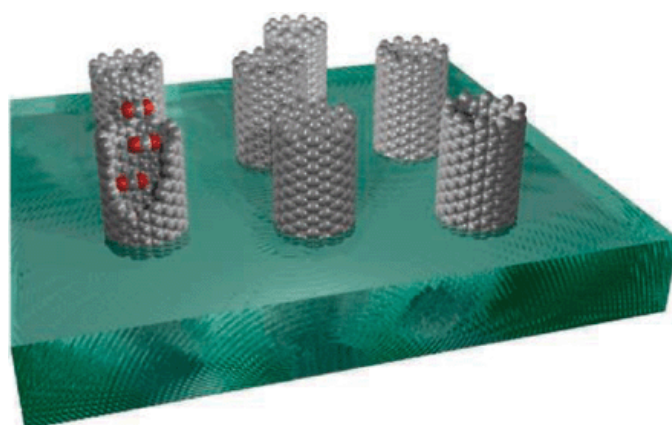


Abb. 3.4-1: Illustration einer Membran in der SWNTs Durchlässe für den Transport von Molekülen bilden. (Quelle: A. Skoulidas/Carnegie Mellon University)

Ein anderer Ansatz wird am Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB) verfolgt. Hier wird das CNT-Rohmaterial in eine wässrige Tensidlösung eingerührt und nach Ultraschallbehandlung und Zentrifugation über einenfeinporigen Filter aus Polykarbonat filtriert. Der Filterkuchen wird nach Trocknung schließlich vom Filter abgezogen und kann als freistehende CNT-Membran verwendet werden. [BUT, 2008].

Applikationen

CNT-basierte Membranen lassen sich potenziell in Entsalzungsanlagen oder generell bei der Trinkwasseraufbereitung einsetzen [Wang, 2007]. Weitere Anwendungsmöglichkeiten können sich im Bereich der Gasfiltration ergeben. Hierzu ist allerdings weiterer Forschungsaufwand notwendig. CNT-basierte Membranen befinden sich derzeit noch im Forschungsstadium.

Die Thematik CNT-basierter Membranen wird in Deutschland derzeit auch auf Bundesebene gefördert. Im Rahmen der Innovationsallianz CNT des Bundesministeriums für Bildung und Forschung befasst sich das Verbundprojekt „CarboMembran“ mit der Entwicklung energieeffizienter Membranen zur Meerwasserentsalzung.

3.5 Technische Sensoren

Anwendungen von Sensoren erfassen nahezu alle Lebensbereiche. Vor allem in in Medizin, Industrie und Robotik finden sie vielfache Verwendung. Durch MEMS-Technologie (micro-electrochemical systems) können technische Sensoren in zunehmend miniaturisierter Form hergestellt werden.

Für einige der genannten Applikationen wurden in den letzten Jahren Sensoren auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren entwickelt, die dank ihrer kleinen Dimension und ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften unterschiedliche Vorteile gegenüber den klassischen Sensorvarianten aufweisen. Bei den CNT-basierten technischen Sensoren handelt es sich derzeit überwiegend noch um Labormuster oder Prototypen. Im Folgenden werden einige CNT-Sensorikapplikationen exemplarisch vorgestellt.

CNT-Sensoren

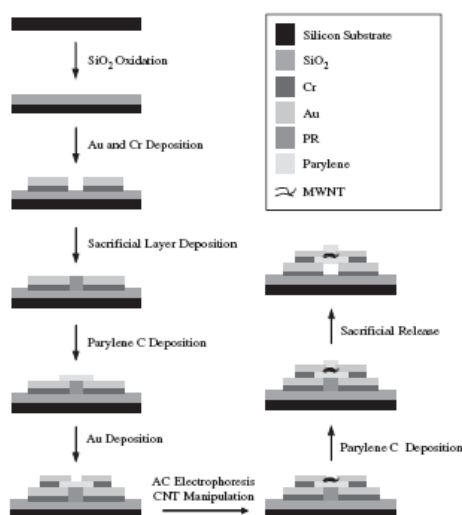


Abb. 3.5-1: Fabrikationsprozess eines CNT-basierten MEMS-Sensors. Quelle [Chan, 2004]

3.5.1 Thermische Sensoren

Kohlenstoff-Nanoröhren stellen ein aussichtsreiches Material zur Konstruktion thermischer Mikrosensoren dar, die sich insbesondere durch einen sehr niedrigen Energiebedarf auszeichnen. Bereits 2003 konnten etwa Wong et al. an der University of Hong Kong zeigen, dass Bündel von Kohlenstoff-Nanoröhren (MWNT) für mikrothermische Sensorikapplikationen verwendet werden können [Wong, 2003]. Das von ihnen entwickelte Meßgerät konnte im μW -Bereich betrieben werden, und wies damit einen extrem niedrigen Energiebedarf auf. Dabei waren die Nanoröhren durch van-der-Waals Kräfte auf die Elektroden gebunden. Um die CNTs stabiler auf den Elektroden zu befestigen und sie zusätzlich vor

Verschmutzungen zu schützen, entwickelten Chan et al. einen MEMS-kompatiblen Prozess, der es ermöglicht, die Nanoröhrenbündel zu versiegeln und so die Zuverlässigkeit der Messungen zu erhöhen [Chan, 2004]. Der Fabrikationsprozess dieses CNT basierten Sensors ist in (Abb. 3.5-1) dargestellt. Das MWNT-Bündel wird dabei in eine Perylen-C Polymermatrix eingebettet. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes des CNT basierten Thermosensors liegt bei $-0,05 \Omega / K$.

Durch den vergleichsweise sehr niedrigen Energiebedarf der CNT-Bündel erscheint die Technologie als aussichtsreich für thermische Sensorikanwendungen. Allerdings stellen CNT-basierte Thermosensoren nur einen Randaspekt der Nanoröhrenforschung dar. Bislang existieren einzelne Labormuster, und zur Erlangung der Marktreife besteht weiterer F&E-Bedarf.

Nur einzelne Labormuster verfügbar

3.5.2 Optische Sensoren

Die experimentelle und theoretische Erforschung der opto-elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren befindet sich derzeit noch in einem frühen Stadium. Der eindimensionale Charakter von SWNTs trägt maßgeblich zu diesen Eigenschaften bei. Die Einschränkung von Elektron-Loch-Paaren auf eine Dimension (1D Quanten-Confinement) führt zur Ausbildung diskreter Zustandsbänder innerhalb der Valenz- und Leitungsbänder. Die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren kann eine Lichtemission verursachen. Elektrolumineszenz-Eigenschaften halbleitender CNTs, die bei IBM demonstriert wurden, wurden bereits im Elektronik-Kapitel (3.1) dargestellt.

Eine weitere potentielle Anwendung für Kohlenstoff-Nanoröhren deutet sich im Bereich der optischen Sensorik an. So wurden an der Rice University in Texas [O'Connell, 2002], [Bachillo, 2002], und am Fritz-Haber-Institut in Berlin [Hagen, 2002] bereits vor einigen Jahren optische Absorptions- und Emissionsspektren von Ensembles halbleitender, in Detergenz-Mizellen eingebetteter SWNTs bestimmt. Als zur Elektrolumineszenz quasi inverser Prozeß wurde am IBM Research Center die Photoleitfähigkeit (Photoconductivity) einzelner einwandiger Nanoröhren untersucht [Freitag, 2003]. Eine halbleitende SWNT wurde als „ambipolarer Feldeffekt-Transistor“ (siehe Kap. 5.1) betrieben und mit dem infraroten Licht eines Titan-Saphir-Lasers beleuchtet. Als Folge der Lichtabsorption wurden in der Nanoröhre Elektron-Loch-Paare erzeugt, und durch das an die SWNT angelegte Source-Drain-Spannung separiert. Der so erzeugte Photostrom zeigte neben der Abhängigkeit von der Bandstruktur der Nanoröhre eine starke Sensitivität bezüglich der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes. Der CNT-Feldeffekt-Transistor stellt somit einen polarisationssensitiven Photodetektor dar, dessen Durchmesser um fast drei Größenordnungen kleiner ist als die Wellenlänge des detektierten Lichtes.

Photoinduzierte Leitfähigkeit von CNTs

Ähnliche Ergebnisse wurden am GE Global Research Center erzielt. Dort wurde der photovoltaische Effekt von SWNT-FETs untersucht. Unter Beleuchtung zeigten die Nanoröhren signifikante Konversionseffizienzen [Lee, 2005].

Die photoinduzierten Leitfähigkeitseigenschaften lassen diesen Aspekt der CNT-Forschung für zukünftige Anwendungen miniaturisierter und integrierbarer optischer Sensoren als viel versprechend erscheinen. Weitere Anwendungsfelder können sich auf dem Gebiet der Photovoltaik ergeben. Beide Anwendungsgebiete setzen jedoch die Massenproduktionsfähigkeit und damit noch fundamentale Weiterentwicklungen bei den Herstellungsverfahren spezifischer CNT-Typen voraus. Weiterentwicklungen in diesem Bereich sind eng verknüpft mit Fortschritten auf dem Gebiet CNT-basierter Nanoelektronik.

Noch keine Massenproduktionsfähigkeit erreicht

3.5.3 Chemische Sensoren / Gassensoren

Nachweis und Quantifizierung von Gasmolekülen, insbesondere toxischen Gasen, sind von großer Bedeutung für weite Applikationsbereiche wie beispielsweise die Kontrolle chemischer Prozesse, Umweltmonitoring, Emissionsüberwachung, medizinische und agrartechnische Anwendungen, Sicherheit und Gefahrenabwehr, etc. So ist etwa der Nachweis von Stickoxiden unerlässlich zur Messung von Luftverschmutzungen durch industrielle und automobilen Verbrennungsemissionen. Die Detektion von Ammoniak ist von Bedeutung in industriellen Syntheseprozessen sowie für medizinische Anwendungen und agrartechnische Überwachungen.

Konventionelle elektrische Sensoren bestehen zumeist aus halbleitenden Metalloxiden, Siliziumelementen oder organischen Materialien wie Kohlenstoff-Polymer-Kompositen [Kong, 2000]. Während Metalloxide bei Temperaturen von 200 °C und mehr betrieben werden müssen, haben polymere Sensoren oft nur eine begrenzte Sensitivität.

Als Alternative bieten sich in den letzten Jahren verstärkt Kohlenstoff-Nanoröhren an. Sie eignen sich aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften zum Einsatz in der Gassensorik.

Im Wesentlichen treten zwei unterschiedliche Typen von CNT-basierten Sensoren in Erscheinung: Feldionisationssensoren und Adhäsionssensoren. Je nach Typ werden hierbei die Feldemissionseigenschaften metallischer Nanoröhren oder die Modifizierbarkeit der Leitfähigkeit halbleitender Nanoröhren genutzt.

Die elektronischen Eigenschaften nicht-metallischer SWNTs reagieren extrem sensitiv auf Veränderungen der chemischen Umgebung. Ihre große Oberfläche ist zudem für die Adsorption von Gasen geeignet. Die Einwirkung von Luft oder Sauerstoff beeinflussen die elektrische Leitfähigkeit, die thermoelektrischen Eigenschaften und die lokalen elektronischen Zustandsdichten der Nanoröhren. Verantwortlich hierfür ist ein

Adhäsionssensoren

Ladungstransfer zwischen Nanoröhre und adsorbiertem Gasmolekül. Durch Adsorption von Gasmolekülen auf der Oberfläche von Nanoröhren lassen sich deren elektronischen Eigenschaften sogar über weite Bereiche reversibel einstellen. Gaskonzentrationen werden entweder über Widerstandsmessungen an den Nanoröhren oder über die Messung thermoelektrischer Spannungen infolge von Temperaturunterschieden entlang der Röhren bestimmt. Die extreme Sauerstoff-Sensitivität halbleitender SWNTs wurde u. a. an der University of Berkeley von Collins et al. beschrieben und demonstriert [Collins, 2000]. Zur gleichen Zeit führten Kong et al. in Stanford einen Nachweis geringer Konzentrationen von NO₂ und NH₃ durch [Kong, 2000]. Sie führten Messungen an einzelnen halbleitenden SWNTs aus und fanden beträchtliche Abhängigkeiten des elektrischen Widerstandsverhaltens von beiden Molekültypen. Der CNT-Sensor zeigte bei Raumtemperatur eine im Vergleich zu konventionellen Festkörpersensoren schnelle Signalantwort bei hoher Sensitivität.

Kapazitiver Gas-
sensor auf
SWNT-Basis

Ein interessanter Ansatz ist in einem am Naval Research Laboratory entwickelten kapazitiven Gassensor auf der Basis einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) zu sehen, mit dem unter anderem das Nervengas Sarin mit hoher Sensitivität detektiert werden kann. Um die geringen kapazitiven Änderungen beim Andocken der Gasmoleküle messen zu können wurde über ein CVD-Verfahren ein zweidimensionales Netzwerk aus SWNTs auf einem 250 nm dicken, dotierten und mit einer Oxidationsschicht versehenen Siliziumchip aufgebracht, der über eine entsprechende Strukturierung den Anschluss der Sensor-Elektroden ermöglicht. Um eine Selektivität des Sensors gegenüber bestimmten VOCs (Volatile Organic Compounds) zu erreichen, wurden die Nanoröhren mit ultradünnen Lagen chemoselektiver Polymere beschichtet. Für die simultane Messung der Kapazität (entlang der oxidierten Oberfläche des Siliziumsubstrats) und des Widerstandes der Nanoröhren wurde auf dem SWNT-Netzwerk ein kammartig vernetztes Elektrodenfeld aus Palladium aufgesetzt. Die Forscher überprüften mit über 20 verschiedenen VOCs die Empfindlichkeit des Sensors, wobei je nach Polarität der Moleküle die Kapazitätsänderungen und somit die Sensitivität des Moduls Messschwankungen aufweist. Für den überwiegenden Teil der Komponenten sind jedoch Nachweisgrenzen bis in den ppm-Bereich registriert worden. Die Vorteile des Sensorchips liegen in der Reversibilität der Sensorschicht und der kurzen Detektionsansprechzeit von 4 s vom Andockprozess des Gasmoleküls bis zum Nachweissignal. Bei Tests mit Dimethylmethylphosphonat (DMMP), einer mit dem Nervengas Sarin vergleichbaren Verbindung, zeigte der Sensor gegenüber kommerziellen Chemosensoren eine viermal höhere Empfindlichkeit und achtmal kürzere Regenerationszeit. In der Folgezeit soll, auch im Hinblick auf die Einsatzfähigkeit des Nanosensors in „Detect-to-Protect“-Systemen, vor allem die multisensorische Kapazität und Empfindlichkeit des Sensorsystems um den Faktor 10 gesteigert werden [Snow, 2005].

Hauptvorteile CNT-basierter Sensorelemente sind eine geringe Größe und die geringe Menge der für ein detektierbares Signal erforderlichen Zielmoleküle. Daraus folgt eine starke Miniaturisierbarkeit der Sensoren. Obwohl die Umgebungsempfindlichkeit ihrer Leitfähigkeit und Thermoelektrizität den Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren in der Gassensorik als vielversprechend erscheinen läßt, wirft sie umgekehrt erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bei der Vermeidung störender externer Einflüsse, wie beispielsweise unerwünschter äußerer Luftzufuhr, Feuchtigkeit, Temperaturschwankungen oder variabler Gasfluss-Geschwindigkeit auf. Die Messungen müssen in Vakuumkammern mit kontrollierten Gaszuleitungs- und Evakuierungssystemen durchgeführt werden. Die Erholung (De-Adsorption) der Kohlenstoff-Nanoröhren nach erfolgter Messung ist bei Raumtemperatur auch im Hochvakuum zeitraubend, eine vollständige De-Oxygenierung ist bei Raumtemperatur nicht möglich. Beschleunigen läßt sich der „Recovery-Prozess“ durch Erhitzung der Vakuumkammer auf über 100 °C. Eine Herausforderung bleibt die Möglichkeit der Unterscheidung verschiedener adsorbierter molekularer Spezies in Gasgemischen. Gemische unterschiedlicher Konzentrationen mehrerer Gase können potentiell die gleiche Leitfähigkeitsverschiebung bewirken wie die bestimmte Konzentration eines reinen Gases. Weiterer Optimierungsbedarf besteht auch bei der Realisierung schneller Reversibilität, d. h. einer schnellen Wiederherstellung erneuter Meßbereitschaft nach bereits erfolgten Messungen. Als schwierig erweist sich zudem die Identifikation von Gasen mit niedriger Adsorptionsenergie, langsamer Diffusionskinetik oder schlechten Ladungstransfereigenschaften.

Adhäsionssensoren - Fazit

Ionisationssensoren bestimmen die charakteristischen Ionisationseigenschaften bestimmter Gase und ermöglichen eine hierauf basierende Identifikation. Die Nachteile konventioneller Apparaturen sind in ihrer Größe, ihrem hohen Energieverbrauch und dem für die Feldionisation von Gasmolekülen erforderlichen sicherheitskritischen Hochspannungsbetrieb zu sehen.

Feldionisationssensoren

Um diese Schwierigkeiten zu überwinden wurden neue Konzepte für Ionisationssensoren entwickelt, die auf Kohlenstoff-Nanoröhren basieren [Modi, 2003], [Riley, 2003]. Während als chemische Adsorptionssensoren halbleitende Kohlenstoff-Nanoröhren eingesetzt werden, bestehen Ionisationssensoren aus metallischen Nanoröhren.

Hierbei ist es nicht erforderlich, einwandigen Nanoröhren (SWNT) zu verwenden. Vielmehr reichen MWNTs aus, was die Herstellungskosten von CNT-Sensoren verringert. Am New Yorker Rensselaer Institut wurden Mikrosensoren hergestellt und demonstriert, die Ladungsdurchbrüche an vorbeiströmenden Gasen und Gasgemischen verursachten. Die Detektion erfolgt durch Feldionisation der Zielmoleküle an den CNTs. Die feinen Spitzen der Nanoröhren verursachen extrem hohe Feldstärken schon bei geringen Spannungen, eine Eigenschaft, die auch für CNT-basierte Feldemissionsanwendungen genutzt wird. Im Unterschied zur

Gassensoren

Feldemission werden die Nanoröhren für Sensorikapplikationen jedoch positiv vorgespannt. Durch die Verringerung der Durchbruchsspannung (Ionisationsspannung) im Vergleich zu herkömmlichen Elektroden ist es sogar möglich, einen kompakten, batterieversorgten Betrieb des Sensors zu realisieren [Modi, 2003]. CNT-Ionisationssensoren zeigen eine gute Sensitivität und Selektivität und erweisen sich als weitgehend stabil gegenüber äußeren Faktoren wie Feuchtigkeit, Temperatur und Gasfluss. Ferldionisationssensoren werden in einer Vakuumkammer unter Hochvakuumbedingungen betrieben. Modi et al. konnten bei Raumtemperatur verschiedene Gase wie Helium, Argon, Stickstoff, Sauerstoff, Ammoniak, Luft etc. über weite Konzentrationsbereiche identifizieren.

Nach dem gleichen Prinzip arbeitet ein an der University of Cambridge entwickelter Gassensor, der zum Nachweis von He-Atomstrahlen entwickelt wurde [Riley, 2003]. In einem CVD-Prozess wurden MWNTs auf einen dünnen Stahldraht aufgebracht. Um eine Erhöhung der Nachweissensitivität zu realisieren, ist hier eine Verminderung des Drucks auf Ultra-Hochvakuumbedingungen ($\sim 10^{-10}$ mbar) und ein Betrieb bei mehreren kV Anodenspannung erforderlich.

Feldionisations-
sensoren - Fazit

Feldionisationssensoren auf CNT-Basis erscheinen geeignet zum Einsatz als Detektoren in Gaschromatografen, zumal sie gegenüber konventionellen Detektoren wie FIDs (Flame Ionization Detectors), PIDs (Photo Ionization Detectors) und ECDs (Electron Capture Detectors) einige Vorteile bezüglich Selektivität, Vielfalt detektierbarer Gase, Kompaktheit, Energiebedarf und Betriebssicherheit aufweisen. Ein Nachteil gegenüber Adhäsionssensoren ist in der geringeren absoluten Sensitivität zu sehen. Vorteilhaft sind dagegen die sehr viel kürzeren „Recovery-Zeiten“.

3.5.4 Biosensoren

Technische Biosensoren erlauben eine in-vitro Quantifizierung bestimmter biologischer und biochemischer Substanzen.

Verschiedenen Ansätze zur Nano-Biosensorik werden wissenschaftlich untersucht. Oft stehen die Ansätze in Bezug zu nano-photonischen, also optischen Nachweismethoden. Ein Beispiel hierfür sind chemisch funktionalisierte Halbleiter-Quantenpunkte, mit denen etwa an Stelle organischer Farbstoffe bestimmte molekulare Verbindungen oder biologische Moleküle zum Zwecke des Nachweises spezifischer molekularbiologischer Bindungen fluoreszenzmarkiert werden [Michalet, 2005].

Andere, nicht-optische Nachweismethoden beruhen auf der Erfassung elektrischer Signale oder Signaländerungen infolge biochemischer Bindungsereignisse an Molekülen. Hier kann die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften zu vielversprechenden Verbesserungen in der Nachweissensitivität führen. So wurde an der University of Pennsylvania etwa ein CNT-basierter Nano-Biosensor demonstriert. Aus den eingesetzten Nanoröhren wurden ein-

wandige CNT Feldeffekttransistoren (SWNT-FETs) aufgebaut, deren Oberfläche mit einzelsträngiger DNA markiert ist [Staii, 2005]. In dem so entstandenen CNT-DNA Komplex stellt die einzelsträngige DNA einen extrem sensitiven Detektor zum spezifischen Nachweis bestimmter Moleküle in der Umgebung des Sensors dar. Die Bindung einer Zielsequenz an den DNA-Teil des Nanosensors bewirkt eine kleine Änderung der elektrischen Ladung in unmittelbarer Nähe der Nanoröhre. Diese Ladungsänderung wird von der Nanoröhre in ein elektrisches Signal umgesetzt, das registriert werden kann. Arrays solcher Nano-Biosensoren haben Nachweissensitivitäten im ppm-Bereich.

Mit diesem Verfahren können kleine chemische und biochemische Sensoren hergestellt werden, mit der Möglichkeit, „Gerüche“ in Gasen oder „Geschmäcker“ in Flüssigkeiten nachzuweisen. Konstruktionen dieser Art, die teilweise auch als „Nano-Nasen“ oder „Nano-Zungen“ bezeichnet werden, haben ein breites Anwendungspotential, das von medizinischer Diagnostik über Lebensmittelüberwachung bis zu Anwendungen im Sicherheitsbereich reicht.

Im Hinblick auf biologische Sicherheitsüberwachung stellte das US Army Aviation and Missile Research, Development and Engineering Center in Zusammenarbeit mit der Pennsylvania State University 2006 das Design eines passiven drahtlosen Sensors für die Detektion biotoxischer Materialien und Dämpfe auf der Basis chemoresistiver Dünnschichten vor. Das dazu verwendete Polymer-Kompositschichtsystem besteht aus Polymethymethacrylat (PMMA) und funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren (f-CNTs) als sensorisches Material. Bei der Diffusion organischer Dämpfe konnte eine konzentrationsbezogene Änderung des Widerstandes in der sensorischen Schicht festgestellt werden, die in direkter Abhängigkeit von den zwischen den CNTs über Kontaktpunkte tunnelnden Elektronen steht (siehe Abb. 3.5-2) [ZTC-Bd 63, 2006].

„Künstliche Nasen“
und „Zungen“

Drahtloser CNT
Sensor für bioge-
fährdende Materi-
alien und Dämpfe

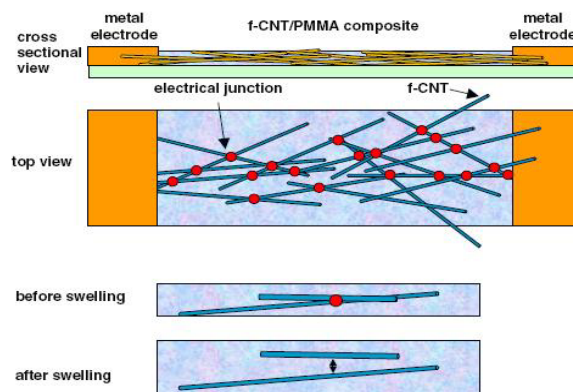


Abb. 3.5-2: Schematische Darstellung zur Änderung des Kontaktstellen-Widerstandes zwischen funktionalisierten Kohlenstoff-Nanodrähten in Abhängigkeit vom Quellgrad der Polymermatrix. (Quelle [Yoon, 2006])

Die chemoresistive Sensorschicht ist in ein passives drahtloses RFID-Detektorsystem integriert, das die durch das Aufquellen der PMMA/f-CNT-Phase unterschiedlich reflektierten RF-Signale detektiert. Anhand detaillierter Messungen mit Dichlormethan-Dämpfen konnten die Forscher belegen, dass die für unterschiedliche Gaskonzentrationen nachgewiesenen Phasen- und Widerstandsänderungen dazu geeignet sind, biogefährdende Dämpfe bzw. chemische Kampfstoffe in Echtzeit zu detektieren. Die passive, batterieless zu betreibende Sensorplattform bietet somit sicherheitstechnische Anwendungsoptionen zur Realisierung fernüberwachter Monitoringsysteme für die Online-Analyse umweltgefährdender Schadstoffe bzw. zur Detektion chemischer Kampfstoffe oder Pestizide [Yoon, 2006].

Genanalytik

Im Rahmen des zwischen 2002 und 2005 ausgeführten Mikro- und Nanotechnologieprojektes OPTONANOGEN der EU wurde ein Biosensorsystem auf der Basis eines Rasterkraftmikroskops (AFM) entwickelt, in dem u. a. auch CNT-Spitzen eingesetzt wurden. Das System detektierte mit einem Array aus 20 AFM-Mikrocantilevern Genanomalien, um Medizinern die Möglichkeit zu geben Patienten schnell und sicher über genetische Erkrankungsrisiken zu informieren. Zunächst wurden Mutationen des BRCA1-Gens detektiert, die für 2-5 % der Brustkrebserkrankungen verantwortlich sind. Mit dem portablen Biosensor sollen zukünftig auch beliebige andere Genanomalien, sowie Proteine detektierbar sein, die beispielsweise auf Viren oder die chemische Verschmutzung von Nahrungsmitteln, Wasser oder Luft hinweisen [IST, 2005].

Enzymaktivitätssensor / pH-Sensor

Bereits 2003 wurde an der Technischen Universität Delft ein pH- und Enzymaktivitätssensor auf Basis halbleitender einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren demonstriert [Besteman, 2003]. Hierzu wurde eine einzelne SWNT mit dem Redox-Enzym Glucose-Oxidase beschichtet und als Feldeffekttransistor betrieben. Die Beschichtung führte zu einer deutlichen Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit der Nanoröhre. Eine zusätzliche Zugabe von Glucose führte zu einer Leitfähigkeitserhöhung. Der Aufbau stellt einen nanoskaligen, extrem sensitiven Enzymaktivitätssensor dar. Zusätzlich konnte für die beschichtete Nanoröhre eine starke pH-Abhängigkeit nachgewiesen werden, so dass sie sich auch als empfindlicher pH-Sensor betreiben läßt.

Weitere Biosensorik-Anwendungen wurden bereits früher realisiert und beruhen auf der Funktionalisierung der SWNT-Oberfläche mit anderen biochemischen Molekülen, wie beispielsweise Streptavidin-Biotin-Systemen [Shim, 2002], Peptidischer Nukleinsäure (PNA) [Williams, 2002] oder monoklonaler Antikörper [Erlanger, 2001].

3.5.5 Weitere Sensortypen

Die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren für Sensorikanwendungen hat in wissenschaftlichen Forschungslaboren eine große Vielfalt erreicht.

Die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Applikationen stellen eine exemplarische Auswahl dar, die die Möglichkeiten der Technologie erläutert. Neben den genannten thermischen, optischen, chemischen, Gas- und Biosensoren wurde in der Literatur eine Reihe weiterer CNT-basierter Sensortypen beschrieben, von denen einige nachfolgend kurz umrissen werden.

An der Cornell Universität wurde ein piezoresistiver Drucksensor auf CNT-Basis demonstriert, bei dem SWNTs auf eine Polysilizium-Membran Aufgebracht wurden. Wenn die Membran veränderlichem Luftdruck ausgesetzt wurde, konnte eine Veränderung des elektrischen Widerstandes der SWNTs registriert werden [Liu, 2002].

Drucksensor

Quantenchemische Berechnungen von Wu et al. ergaben die interessante Perspektive eines Übergangs metallischer SWNTs zum halbleitenden Zustand infolge radialer Deformation der Nanoröhren unter hydrostatischem Druck, so dass in ihrer Sensitivität einstellbare nanoskalige Drucksensoren möglich erscheinen [Wu, 2004].

Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt mit einem CNT-basierten Drucksensor, der kürzlich am Rensselaer Institut entwickelt wurde. Dieser besteht aus einem Block aus CNT-Material, der sensitive elektrische Widerstandsänderungen aufweist, sobald mechanischer Druck auf das Material ausgeübt wird. Der CNT-Sensor erweist sich als außerordentlich zuverlässig. Zudem wurden eine gute Reproduzierbarkeit sowie ein linearer Zusammenhang zwischen Druck und Widerstandswert festgestellt [Pushparaj, 2007].

Mechanischer Spannungssensor

Neben den elektrischen Widerstandswerten kann auch das elektromagnetische Resonanzverhalten von Kohlenstoff-Nanoröhren zur Detektion von Drücken und mechanischen Spannungen als Parameter genutzt werden. Entsprechende optische und mikrowellenbasierte Verfahren sind in der Literatur beschrieben [Li, 2004], [Chopra, 2002].

In einem auf SWNTs beruhenden Flusssensor wurden Nanoröhren eng gepackt zwischen zwei Metallelektroden angeordnet. Die Fließgeschwindigkeit ionischer oder polarer Flüssigkeiten wie z. B. Wasser konnte durch die Wechselwirkung der bewegten Flüssigkeitsmoleküle mit den SWNTs detektiert werden. Die strömende Flüssigkeit beeinflusste die in den Nanoröhren induzierte Spannung signifikant [Gosh, 2003].

Flusssensor

Die hier genannten Sensoren stellen jeweils exemplarische Repräsentanten verschiedener Sensortypen dar. Teilweise wurden verschiedene alternative Ansätze CNT-basierter Sensoren entwickelt.

3.5.6 Anwendungsfelder und Bewertung

Die rasante Entwicklung der Nanotechnologie hat in den letzten Jahren Möglichkeiten zur Herstellung extrem miniaturisierter Sensoren geschaffen. So wurden beispielsweise anorganische Halbleiter zur Herstellung

von Nanosensoren verwendet. Neben verbesserten Sensitivitätsaspekten, können miniaturisierte Sensoren zu Gewichtsersparnis, geringerem Energieverbrauch und niedrigeren Betriebskosten beitragen.

Auf dem Gebiet der Nanosensorik haben speziell die Entwicklungen im Bereich der Kohlenstoff-Nanoröhren das Interesse vieler Wissenschaftler an der Herstellung CNT-basierter Sensoren für einen Vielzahl von Anwendungen geweckt. Aufgrund ihrer nanoskaligen Dimension, ihrer großen Oberfläche und ihrer außerordentlichen mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften gelten CNTs als aussichtsreiches Material für zukünftige Sensorikapplikationen [Sinha, 2006].

Die potenziellen Einsatzfelder CNT-basierter Sensoren sind vielfältig. Sie decken im Prinzip den gesamten Bereich der Sensorik und damit ein weites Spektrum industrieller, wissenschaftlicher und medizinischer Anwendungen ab.

Biomedizin

Im Bereich der Biomedizin können Druck- und Flusssensoren Anwendungen von der Augenheilkunde über Beatmungs- und Inhalationsgeräte bis hin zur Nierendialyse finden. CNT-basierte Nanosensoren werden auch als implantierbare Sensoren zur Puls-, Herzaktivitäts-, Temperatur- oder Blutzuckerkontrolle sowie generell zur Krankheitsdiagnose diskutiert. Eine Voraussetzung hierfür ist allerdings die Bioverträglichkeit des eingesetzten Materials, eine Frage, die derzeit intensiv behandelt wird und noch nicht abschliessend abzuschätzen ist.

Automobilindustrie

Weitere Anwendungsfelder finden sich etwa in der Automobilindustrie beispielsweise zur Fahrzeugkontrolle und Überwachung von Qualität, Drücken und Flüssen von Öl, Benzin, Wasser, Luft etc. Stoßsensoren, Diebstahlsicherungen, Navigationssysteme, Zündungs- und Beleuchtungskontrolle stellen weitere Anwendungsfelder dar.

Lebensmittelkontrolle

CNT-basierte Gas- und Biosensoren gelten als aussichtsreich im Bereich der Lebensmittelproduktion und Lebensmittelüberwachung, sowie im Umweltmonitoring, wo eine umfangreiche und permanente Kontrolle einer Vielzahl unterschiedlicher Substanzen gewährleistet werden muss.

Sicherheitstechnologie

Ein besonderes Interesse kommt der Nanosensorik im Bereich der Sicherheitstechnologie zu. So erlauben die hohe Sensitivität und der geringe Energieverbrauch CNT-basierter nanosensorischer Elemente eine weitreichende Miniaturisierung und ermöglichen batteriebetriebene, portable Kontrollsysteme. Anwendungen reichen von der Detektion toxischer Substanzen, insbesondere chemischer und biologischer Kampfstoffe bis hin zur Sprengstoffüberwachung und Gepäckkontrolle.

Bewertung

Trotz vielfältiger Sensortypen und der Vielzahl möglicher Applikationen existieren CNT-Sensoren derzeit überwiegend als Labormuster und eine kommerzielle Verwendung zeichnet sich für die nahe Zukunft noch nicht ab. Vielmehr gilt es, eine Reihe derzeit noch bestehender Herausforderungen zu bewältigen. So beruhen die meisten CNT-Sensoren auf der

Detektion elektrischer Parameter wie Spannung, Leitfähigkeit oder Widerstand. Entsprechend sind zumeist eine saubere elektrische Kontaktierung sowie ein definierter gleichförmiger Zustand des Nanoröhrenmaterials erforderlich. Die Anforderungen, die sich an CNT-basierte Nanosensoren stellen, sind ähnlich denen der CNT-Nanoelektronik. Die wesentliche Herausforderung besteht in der Produktion sortenreiner Nanoröhren mit definierten Eigenschaften und Dimensionen sowie einer kontrollierten Anordnungsmethode. Beides ist auf dem gegenwärtigen Stand der Technologie noch nicht ausreichend gewährleistet, stellt aber eine Voraussetzung für Serienproduktion oder industrielle Massenfertigung dar.

Eine weitere offene Frage insbesondere in biomedizinischer Hinsicht ist in der Biokompatibilität der Kohlenstoff-Nanoröhren bzw. CNT-basierter Produkte zu sehen. Die Bioverträglichkeit von CNTs ist derzeit Gegenstand intensiver Forschung und kann noch nicht abschliessend beurteilt werden.

Bis zur anwendungs- und marktrelevanten Etablierung CNT-basierter Sensorik ist eine Reihe technologischer Hürden zu überwinden. Hier besteht weiterer F&E-Bedarf.

Insgesamt bewerten Experten jedoch vor allem Biosensoren und Gassensoren als für die Zukunft viel versprechende CNT-Anwendungen. Die „Applied research roadmap for Carbon Nanotubes“, die im Rahmen eines EU-Förderprojektes erstellt wurde, sieht längerfristige Einsatzfelder insbesondere im Sicherheitsbereich, bei der Luft-Qualitätskontrolle und beim Monitoring von Verbrennungsprozessen etwa im Automobilbereich [ARCORC, 2007].

CNT als Spitzen
für AFM und STM

3.6 Sonden

Aufgrund ihrer Flexibilität finden Kohlenstoff-Nanoröhren seit einigen Jahren Verwendung im Bereich der Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie (atomic force microscopy, AFM; scanning tunneling microscopy, STM) [Ajayan, 2001]. Ihr Gebrauch erlaubt eine im Vergleich zu konventionellen Silizium- oder Metallspitzen höhere Auflösung. Durch ihre Elastizität sind die CNT-Spitzen zudem robuster gegenüber Kollisionen mit der zu scannenden Oberfläche und schonender bezüglich des Substrates. Die zylindrische Form der schmalen Röhren erlaubt die Bildaufnahme auch in engen Vertiefungen des Messsubstrates. Eine Schwierigkeit bei der Verwendung von CNT-Spitzen stellen jedoch die durch ihre Länge bedingten Schwingungen dar, die die Bildaufnahme verfälschen können. Wie bereits in der Bio- und Gassensorik dargelegt, sind die Oberflächen der Nanoröhren chemisch modifizierbar beispielsweise durch das kovalente Aufbringen funktioneller Gruppen. Dies erlaubt die Verwendung CNT-Spitzen als spezifische molekulare Sonden mit Anwendungspotential in der chemischen und biologischen Analytik.

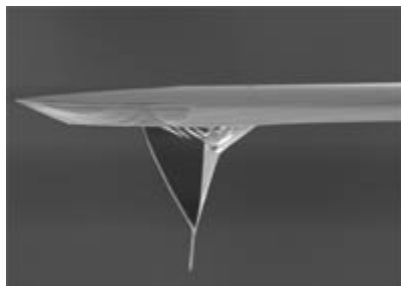


Abb. 3.6-1: AFM-Sonde mit CNT-Spitze. (Quelle: Nanoscience Instruments)

Optische Pinzette

Als eine weitere Applikation wurde vor einigen Jahren eine CNT-basierte optische Pinzette (optical tweezer) realisiert [Kim, 1999]. Sie wird über elektrostatische Kräfte zwischen zwei auf einer AFM-Sondenspitze aufgebraute Nanoröhren betrieben und erlaubt die Anordnung und Verschiebung nanoskaliger Strukturen auf Oberflächen.

Hochauflösende CNT-AFM-Sonden werden inzwischen von einer Reihe von Herstellern, wie z. B. Nanoscience Instruments (USA) oder Seiko (Japan) kommerziell angeboten. CNT-basierten Sondenapplikationen kommt aufgrund ihrer Sensitivität eine Bedeutung vornehmlich in speziellen wissenschaftlichen Bereichen zu. Da es sich hierbei jedoch nicht um Massenanwendungen handelt, sind die mit CNT-basierten Sonden verknüpften Marktvolumina gering.

3.7 Wasserstoffspeicherung

Um Wasserstoff als alternativen Energieträger, insbesondere auch im Bereich der Automobiltechnik einsetzen zu können, bedarf es praktikabler und effizienter Gasspeicher. Methoden physikalischer Speicherung von Wasserstoff in Druckbehältern oder kryogen in flüssiger Form scheiden aus Sicherheitsgründen oder wegen des mit der Speicherung verbundenen beträchtlichen Energieaufwandes aus. Demgegenüber sehen chemische Speicherverfahren überwiegend die Adsorption des Gases an poröse Trägermaterialien vor (Gasphasen-Interkalation; Physisorption). Damit ein Speichermedium für Gase, insbesondere für Wasserstoff, als geeignet angesehen werden kann, muss es folgende Voraussetzungen erfüllen:

- Die Oberfläche muss sehr groß sein.
- Die vorhandenen Poren des Materials müssen von ihrer Größe passend für das Wasserstoffmolekül sein.
- Bei der Adsorption von Wasserstoff muss eine ausreichende Adsorptionswärme (Bindungsenergie) gewährleistet sein.

Das amerikanische Energieministerium (DoE) legte in Zusammenarbeit mit den drei führenden amerikanischen Automobilherstellern (Freedom Car Research Partnership) als Zielnorm für energieeffiziente Wasserstoffspeicher bei neuen adsorbierenden Materialien 6,5 Gewichtsprozent für Wasserstoff fest. Einige Metallhydride (z. B. Mg_2NiH_4 oder $NaAlH_4$) erfüllen derzeit bereits diese Norm, wobei die hohen Desorptionstemperaturen und langsamen Desorptionsraten das Anwendungsspektrum deutlich einschränken. Neben Metallhydriden kommen als Träger weitere anorganische Materialien wie Alkalimetalle oder Zeolithe in Frage. Mögliche Feststoff-Trägermaterialien sind die zu den Koordinationspolymeren gehörenden „Metal-Organic-Frameworks“ (MOF).

Als dritte Materialklasse zur Wasserstoffspeicherung werden auch Träger auf der Basis von Kohlenstoff diskutiert. So berichteten Chemiker von der Northeastern University in Boston 1996 über Wasserstoffspeicherkapazitäten von Kohlenstofffasern von bis zu 67 Gewichtsprozent. Diese Meldung galt in der Fachwelt als ein wissenschaftlicher Durchbruch auf dem Weg zur Wasserstoffwirtschaft. In der Folgezeit wurden Kohlenstofffasern als Speichermedien für Wasserstoff von verschiedenen Unternehmen und Instituten untersucht, jedoch konnten die hohen Speicherwerte nicht bestätigt werden [ZTC-Bd 28, 1998].

Durch ihre nanoskalige Röhrengometrie wurden von Kohlenstoff-Nanoröhren gute Speicherkapazitäten durch Adsorptions- und Kapillareffekte erwartet. Bei IBM, wurde 1997 die erste Arbeit veröffentlicht, in der CNTs als Speichermedium für Wasserstoff untersucht wurden [Dillon, 1997]. Dillons Experimenten zu Folge beträgt die H_2 -Speicherkapazität reiner SWNTs 5 - 10 Gewichtsprozent. Auch dieses

Wasserstoffspeicherung durch Gasphasen-Interkalation

Verbesserte H_2 -speicherkapazität durch Metallpartikel

Artefakte bei Bestimmung der H₂-speicherkapazität durch CNT

vergleichsweise hohe Speichervermögen konnte bis heute nicht reproduziert werden. Dr. Michael Hirscher vom MPI für Metallforschung überprüfte im Rahmen eines vom BMBF geförderten Projektes die Arbeiten von Dillon und kommt zu dem Schluss, dass in den von Dillon durchgeführten Experimenten Wasserstoff von Titanrückständen in der CNT-Probe aufgenommen wurde und so Messartefakte entstanden sind. Hirscher selber ermittelte eine Speicherkapazität von SWNTs, die deutlich weniger als ein Gewichtsprozent betragen. Bessere Ergebnisse mit Speicherkapazitäten von MWNTs bis zu 6,3 Gewichtsprozent konnten nur bei sehr hohen Drücken von 148 bar erzielt werden. Von Bedeutung für die Wasserstoffaufnahme ist zudem eine Vorbehandlung der Nanoröhren mit Metalloxiden. So wurde mit einem MWNT/NiMgO-System bei 69 bar eine Speicherkapazität von 3,7 % erzielt [Lueking, 2003]. Eine ähnliche Aussage trafen Forscher der University of Oxford, die die Speicherkapazität von im Lichtbogenverfahren hergestellten SWNTs untersuchten. Die SWNT-Chargen unterschieden sich dabei hauptsächlich in der Konzentration zurückbleibender Metallpartikel des bei der Bogenentladung verwendeten Ni/Y/C-Katalysators. Dabei zeigte sich ein starker Einfluss dieser Partikel auf die Wasserstoff-Speicherkapazität [Costa, 2005].

Titan-Beschichtung

Auftrieb könnte die Suche nach CNT-basierten Wasserstoffspeichern durch vielversprechende theoretische Vorhersagen des National Institute of Standards and Technology (NIST) erfahren. Dort ergaben quantenchemische Berechnungen für die mögliche H₂-Speicherkapazität von Kohlenstoff-Nanoröhren Werte von 8 Gewichtsprozent, sobald die Nanoröhren mit Titan oder anderen Übergangsmetallen beschichtet werden [Yildirim, 2005]. Dabei wird ein Ti-Atom pro hexagonaler C₆-Struktur äußerlich über der CNT-Oberfläche positioniert und bindet seinerseits bis zu vier H₂-Moleküle (Abb. 3.7-1). Der gespeicherte Wasserstoff soll durch Erhitzen einfach wieder freigesetzt werden können. Eine experi-

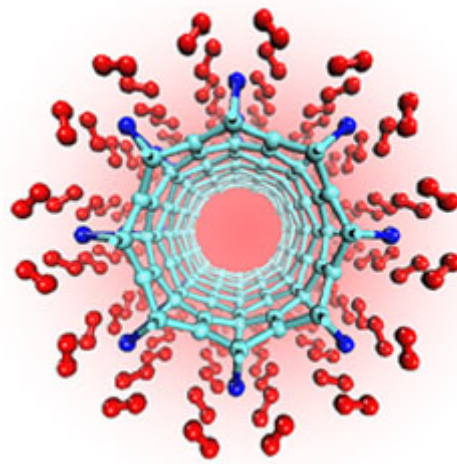


Abb. 3.7-1: Computer-Modell: Ti-Atome (blau) binden an eine CNT-Außenfläche (türkis). Quantenchemische Berechnungen am NIST ergaben eine Bindung von bis zu vier H₂-Molekülen (rot) pro Ti-Atom. (Quelle: T. Yildirim/NIST)

mentelle Verifikation der theoretischen Berechnungen steht jedoch einstweilen noch aus.

Gestützt werden diese Berechnungen durch Computersimulationen, die eine H₂-Speichermenge in Größe der vom DoE geforderten 6,5 Gewichtsprozent in Graphitstrukturen erwarten lassen, sobald geeignete Spacer-Moleküle eingebaut werden [Patchkovskii, 2005]. Die Einlagerungen sollen durch eine Optimierung von Nanographit-Plättchen erreicht werden. Prinzipiell kommen hierfür aber auch Kohlenstoffnanoröhren in Frage. Zudem sollen keine hohen Drücke oder extrem tiefe Temperaturen erforderlich sein.

Neben der Gasphasen-Interkalation stellt die Chemisorption eine weitere Möglichkeit der Wasserstoffspeicherung dar, bei der Kohlenstoff-Nanoröhren eingesetzt werden können. Zum Einsatz kommt hier eine Elektrolysezelle mit einer negativ vorgespannten Arbeitselektrode bestehend aus CNT-Material, das mit Gold- oder Nickelpartikeln vermischt ist. Im Unterschied zur Physisorption werden hier keine H₂-Moleküle, sondern atomares H⁺ an der Oberfläche der CNT-Elektrode elektrochemisch adsorbiert. Während des Entladeprozesses rekombiniert der in der Elektrode gebundene Wasserstoff mit den OH-Ionen des Elektrolyten zu Wasser. Die von der CNT-Elektrode desorbierte Wasserstoffmenge kann über die elektrische Ladung als mathematisches Produkt aus Zeit und galvanischem Stromfluss bestimmt werden.

Elektrochemische
Wasserstoffspei-
cherung

Ähnlich der Gasphasen-Interkalation konnten auch bei der elektrochemischen Wasserstoffspeicherung keine ausreichend hohen Speicherwerte erzielt werden. Sie liegen überwiegend im 1 % Bereich und damit weit von der DoE-Zielmarke von 6,5 Gewichtsprozent entfernt [Daenen, 2003].

Die Tätigkeiten, die sich im Rahmen des DoE-Hydrogen Programms mit der Wasserstoffspeicherung in reinen, undotierten SWNTs beschäftigten, werden gemäß einer DoE-Entscheidung vom 30. Oktober 2006 nicht fortgeführt.

Insgesamt hat die Forschungsaktivität auf dem Gebiet der CNT-Wasserstoffspeicherung in den letzten Jahren deutlich abgenommen, und es gilt in der wissenschaftlichen Gemeinschaft weitgehend als Konsens, dass der derzeitige Stand der Forschung mittelfristig den Einsatz von CNTs in kommerziellen Wasserstoffspeichern unwahrscheinlich werden lässt. (vgl. u. a. [ARCORC, 2007])

Fazit

3.8 Elektrochemische Anwendungen

Aufgrund der großen elektrochemisch zugänglichen Oberfläche von CNT-Arrays, der guten elektrischen Leitfähigkeit und ihrer mechanischen Stabilität eignen sich Kohlenstoff-Nanoröhren als Elektrodenmaterial für elektrochemische Doppelschichtanwendungen [ZTC-Bd 28, 1998]. Zu diesen zählen Aktoren, Doppelschicht-Kondensatoren (Superkondensatoren), Brennstoffzellen und Lithiumbatterien.

3.8.1 Aktoren

Die direkte Konversion elektrischer in mechanische Energie durch gesteuerte Materialausdehnung ist von Bedeutung für viele unterschiedliche Anwendungen, wie z. B. Robotik, optische Schalter, Schalltechnik, Mikropumpen, medizinische Prothesentechnik etc. Zumeist kommen hier elektromechanische oder piezoelektrische Systeme zum Einsatz. Nachteile dieser konventionellen Aktormaterialien sind etwa die niedrige Arbeitstemperatur, hohe erforderliche Arbeitsspannungen und eine limitierte Energiedichte pro Aktorzyklus.

Als alternative Aktormaterialien werden seit Ende der 90er Jahre Kohlenstoff-Nanoröhren diskutiert, als die Aktoreigenschaften von CNT-Fasermatten entdeckt wurden. Unter Anlegen einer Spannung können bei Kohlenstoff-Nanoröhren Volumenausdehnungen in der Größenordnung von 1 % erreicht werden. Zudem genügen für Aktoreffekte von CNTs Spannungen von nur einigen Volt im Vergleich zu einigen hundert Volt bei Piezoelektrika und Spannungen von >1000 V bei elektrostriktiven Materialien. Überdies toleriert die hohe thermische Stabilität von Kohlenstoff-Nanoröhren auch hohe Betriebstemperaturen von mehreren 100°C [Baughman, 2002].

Ähnlich zu natürlichen Muskeln setzen sich makroskopische Aktoren aus einer Vielzahl individueller, nanoskaliger Aktoren zusammen. Der Aktor-Mechanismus beruht dabei auf einer quantenchemisch verursachten Ausdehnung/Kontraktion des Elektrodenmaterials durch die elektrochemische Aufladung/Entladung von Doppelschichten und benötigt keine Ioneninterkalation wie beispielsweise leitende Polymeraktoren.

Gelingt es, die mechanischen Eigenschaften makroskopischer CNT-Materialien so weit zu verbessern, dass sie vergleichbar mit denen einzelner Kohlenstoff-Nanoröhren sind, so wären Aktor-Kennzahlen wie Arbeit pro Aktorzyklus, Belastbarkeit, Volumenausdehnung, Arbeitsspannung etc. denen herkömmlicher Aktoren weit überlegen. Insbesondere die vielfältigen Verarbeitungsmöglichkeiten von Kohlenstoff-Nanoröhren machen sie für den Einsatz als Aktoren in adaptiven Anwendungen oder als Biomaterialien („künstliche Muskeln“) interessant.

Vorteile von CNT-Aktoren

Derzeit arbeiten das Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB), die Fraunhofer Technologie-Entwicklungsgruppe (TEG) und das Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in einer Kooperation an der Herstellung von CNT-Matten. Ziel ist die Realisierung industrietauglicher Aktoren mit spezifischen Materialeigenschaften. Eine Hauptschwierigkeit besteht derzeit noch in der Herstellung von CNT-Fasermatten mit definierter Reinheit und Zusammensetzung. Insgesamt befindet sich die CNT-Aktorik noch in einem frühen Forschungsstadium.

3.8.2 Elektrochemische Energiespeicher

Kohlenstoff-Nanoröhren sind aufgrund ihrer großen elektrochemisch zugänglichen Oberfläche und ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit attraktive Elektrodenmaterialien. Die Kapazität elektrochemischer Energiespeicher hängt umgekehrt proportional vom Abstand der Ladung auf der Elektrodenoberfläche und der Gegenladung im Elektrolyten ab.

Elektrochemische Doppelschicht-Kondensatoren haben eine im Vergleich zu dielektrischen Kondensatoren erheblich größere Energiedichte. Sie werden auch als „Superkondensatoren“ bezeichnet. Ihre hohe Kapazität basiert auf der großen Elektrodenoberfläche und der Dissoziation von Ionen in einem flüssigen Elektrolyten, die ein Dielektrikum von wenigen Atomlagen bilden, also Abstände im Bereich eines Nanometers definieren. Demgegenüber liegen in gewöhnlichen dielektrischen Kondensatoren die Elektrodenabstände im Mikrometerbereich.

Superkondensatoren

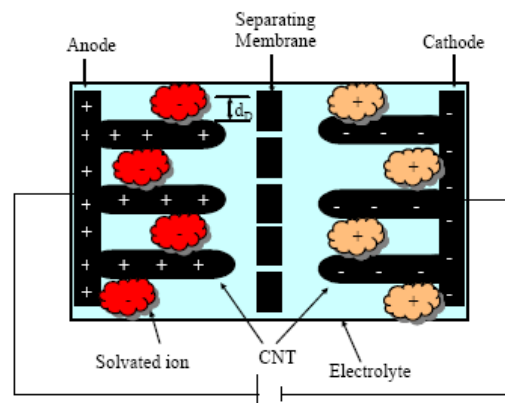


Abb. 3.8-1: schematischer Aufbau eines CNT-basierten elektrochemischen Kondensators. (Quelle: [GTRI, 2004])

Superkondensatoren bestehen aus zwei Elektroden, die von einem Elektrolyten umgeben sind. Wird eine Spannung angelegt, die kleiner sein muß als die Zersetzungsspannung des Elektrolyten, bilden Ionen entgegengesetzter Polarität eine wenige Moleküllagen dicke dielektrische Schicht unbeweglicher Ladungsträger um die Elektroden. Die Elektroden bilden zwei über den elektrisch leitenden Elektrolyten in Se-

Elektrostatische
Energiespeicherung

Elektrodenober-
fläche

rie geschaltete Kondensatoren, die Energie elektrostatisch speichern. Zum Vergleich: In Batterien erfolgt die Energiespeicherung chemisch. Die elektrostatische Form der Energiespeicherung erlaubt ein schnelles Abrufen der akkumulierten Ladungsträger und hohe Spitzenlasten.

Neben dem Abstand der Elektroden hängt die Kapazität eines Kondensators von der Größe der Elektrodenoberfläche ab. Aufgrund seiner großen Oberfläche kommt häufig Aktivkohle als Elektrodenmaterial zum Einsatz. Eine weitere Oberflächenvergrößerung lässt sich mit Kohlenstoff-Nanoröhren erzielen. Sie weisen eine sehr feine „Nanoporösität“ zur Aufnahme des Elektrolyten auf, der als nanoskaliges Dielektrikum wirkt. Mit solchen Elektroden können sehr hohe Kapazitäten erreicht werden, die eine große Ladungsspeicherung bei vergleichsweise niedrigen Spannungen von wenigen Volt erlauben und sich damit gut als Energiespeicher eignen [Baughman, 2002]. Wie kürzlich erfolgte Untersuchungen belegen, haben einwandige Nanoröhren eine elektrische Speicherkapazität von bis zu einem Elektron pro 32 C-Atomen [Kongkanand, 2007].

Vor einigen Jahren begann man mit der intensiven Erforschung CNT-basierter Superkondensatoren [GTRI, 2004]. Dabei ergab sich eine große Variabilität der erreichten Kapazitäten in Abhängigkeit von den physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Nanoröhren (Durchmesser, Länge, Chiralität, SWNT, MWNT etc.) Weiterhin ist auch die eingesetzte Produktions- oder Dispersionsmethode von Bedeutung. Tab. 3.8-1 listet einige der erreichten Kapazitätswerte für CNT-Elektroden auf.

Quelle	CNT-Typ	Kapazität [F/g]
[Niu, 1997]	MWNT (Bogenentladung)	49-102
[An, 2001]	MWNT (Bogenentladung)	71
[Ma, 1999]	MWNT (CVD)	15-25
[Ren, 2002]	MWNT (CVD)	115
[Frackowiak, 2001]	SWNT	18-40
[Frackowiak, 2001]	MWNT (CVD)	36-172
[Shiraishi, 2002]	SWNT (Bogenentladung)	45
[Emmenegger, 2002]	MWNT (CVD)	10

Tab. 3.8-1: Vergleich einiger erreichter Kapazitätswerte CNT-basierter Superkondensator-Elektroden (Quelle: [GTRI, 2004])

Neben diesen spezifischen CNT-Eigenschaften ergeben sich Möglichkeiten weiterer kapazitätserhöhungen durch die Kombination von Kohlenstoff-Nanoröhren mit verschiedenen polymeren oder oxidischen Materialien. So gelang es an der Yonsei University Seoul, Korea durch eine elektrochemische Deposition von Rutheniumoxid auf einer CNT-Schicht

eine spezifische Kapazität von 1170 F/g bei gleichzeitig hoher Entladungsrate zu erreichen [Kim, 2005].

Superkondensatoren sind besonders interessant für Anwendungen, bei denen höhere Speicherkapazitäten notwendig sind als sie mit normalen Kondensatoren erreicht werden und für die Batterien unzureichende Spitzenlasten aufweisen. Solche Anforderungen werden z. B. an Energiespeicher in Hybridfahrzeugen gestellt, die Bremsenergie als elektrische Energie speichern und zur Beschleunigung des Fahrzeugs wieder abgeben.

Hohe Speicherkapazität
hohe Spitzenlast

Weiterhin können Nanoröhren als Elektroden in Brennstoffzellen und Li-Ionen-Batterien eingesetzt werden. So kann durch die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren anstelle von Graphit die Speicherkapazität von Li-Ionen-Batterien um etwa 30 % erhöht werden.

Batterien

In kommerziellen Li-Ionen-Batterien werden Graphit oder andere kohleartige Materialien zur Lithium-Interkalation verwendet. Bei diesen herkömmlichen Graphit-Elektroden werden Li^+ -Ionen zwischen den Graphitlagen so interkaliert, dass jeweils ein Li-Ion pro C_6 -Struktur des Kohlenstoffgitters angeordnet wird. Aus dieser regelmäßigen LiC_6 -Anordnung ergibt sich eine Kapazität von 372 mAh/g. Mit mechanisch feingemahlenem Graphit lassen sich die Speicherkapazitäten auf 708 mAh/g etwa verdoppeln [Daenen, 2003].

Graphit-Elektroden

Lithium-Interkalation

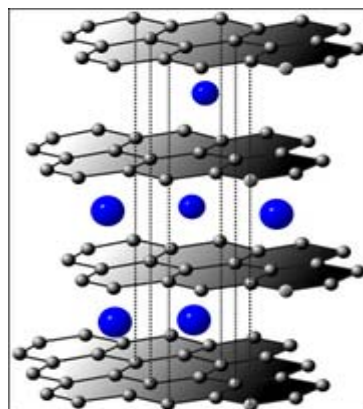


Abb. 3.8-2: Interkalation kleiner Metall-Atome.

CNTs werden aufgrund ihres Aufbaus und ihrer chemischen Bindungsstruktur als neue, aussichtsreiche Interkalationsträger für Metallionen, insbesondere Li^+ angesehen. So ordnen sich SWNTs spontan in Bündeln an, die durch Van-der-Waals Kräfte zusammengehalten werden. Im Vergleich zu Graphit liegt bei ihnen die maximale Ionensättigung höher, da Interkalationen sowohl innerhalb der Nanoröhrenstruktur, als auch zwischen den Nanoröhren auftreten können.

Auf der Basis der Wechselwirkung zwischen CNTs und Lithium-Ionen konnte kürzlich am Rensselaer Institut etwa eine „Papierbatterie“ entwickelt werden. Das biege- und faltbare Material besteht zu über 90 % aus

„Papierbatterie“

Zellulose, in die Kohlenstoff-Nanoröhren eingearbeitet sind. Zusätzlich enthält die Zellosoeschicht eine ionische Flüssigkeit als Elektrolyten zwischen den CNTs und einer Li-Elektrode. Das System dient als dünne, flächige Stromquelle [Pushparaj, 2007a].



Abb. 3.8-3: „Papierbatterie“ aus Zellulose, Nanoröhren und flüssigen Salzen. (Quelle: Rensselaer-Institut; [Pushparaj, 2007a])

CNT-Elektroden:
Speicherkapazität

CNT-Elektroden in Li-Ionen-Batterien weisen im Vergleich zu Graphit hohe Speicherkapazitäten von bis zu 1000 mAh/g bei gleichzeitig hohen Entladungsraten auf. Als nachteilig erweist sich jedoch ein instabiles Spannungsplateau während der Entladung, eine Spannungshysterese zwischen Ladung und Entladung und eine irreversible Kapazitätskomponente (nichtabrufbare Ladungsträger). Der Grund hierfür liegt vermutlich in den unterschiedlichen Bindungsenergien der Li-Ionen, die stark positionsabhängig sind. So ist die „Injektion“ von Li-Ionen durch die Seitenfläche der CNTs energetisch sehr aufwändig und umgekehrt haben innerhalb der Nanoröhren gebundene Ionen während des Entladungsprozesses höhere Potentialbarrieren zu überwinden als solche, die außerhalb der CNTs angeordnet sind.

CNT-Elektroden:
verbleibende
Probleme

CNT-Elektroden in
Brennstoffzellen

Neben Batterieelektroden werden Kohlenstoff-Nanoröhren mittlerweile auch als Elektroden für Brennstoffzellen eingesetzt. 2003 entwickelte die japanische NEC Corporation einen Brennstoffzellen-Prototypen, dessen Elektroden mit konisch zulaufenden Nanoröhren, sogenannten Nanohörnern, optimiert wurden. Ein kommerziell erhältliches Laptop von NEC, das mit einer solchen Brennstoffzelle für die mobile Energieversorgung ausgestattet ist, wurde für Anfang 2005 angekündigt; die Markteinführung mußte jedoch verschoben werden.

3.8.3 Bewertung

Neben Kompositmaterialien können elektrochemische Anwendungen und vor allem Energiespeicher als die auch unmittelbar viel versprechendsten Applikationen im CNT-Bereich angesehen werden. Vor allem

als neuartigem Elektrodenmaterial kommt Kohlenstoff-Nanoröhren eine wachsende Bedeutung zu. Im Mittelpunkt der F&E-Aktivitäten steht die Optimierung der Speicherkapazität von Kondensatoren, Batterien und Brennstoffzellen. Eine Reihe von Anwendungen befindet sich derzeit im Prototypenstadium bzw. an der Schwelle zum Markteintritt. Angesichts der wachsenden Relevanz elektrischer Energiespeicher etwa beim Betrieb elektrischer Automobile, portabler Elektronik oder dezentraler Stromproduktion in Gebäuden ist in den kommenden Jahren mit weiteren Entwicklungen und Kommerzialisierungen zu rechnen.

Dem wissenschaftlichen wie wirtschaftlichen Potenzial wird seitens des BMBF insbesondere auch mit der „Innovationsallianz CNT“ Rechnung getragen. In diesem Rahmen adressieren die beiden Verbundprojekte „CarboFuel“ und „CarboPlate“ Fragen der Optimierung der Brennstoffzellentechnologie durch Kohlenstoff-Nanoröhren. So sollen etwa durch die Entwicklung neuer Elektroden, Bipolarplatten und Gasdiffusionsschichten Fortschritte hinsichtlich eines wirtschaftlichen Einsatzes von Brennstoffzellen erreicht werden. Das Projekt „CarboFuel“ startete bereits im April 2008 und bündelt Aktivitäten u. a. des Forschungszentrums Jülich und der Bayer Gesellschaften „Technology Services“ und „MaterialScience“.

CNT-basierte Materialien in Energiespeichern als einer der Schwerpunkte der Innovationsallianz

3.9 Nanomechanik

CNT-basierte
NEMS

Interessante Anwendungsfelder für CNT-basierte Strukturen können sich auch auf dem Gebiet der nanoelektromechanischer Systeme (NEMS) ergeben. So wurde am Stuttgarter Max-Planck-Institut für Festkörperforschung untersucht, inwieweit sich mit einwandigen Nanoröhren mechanische und elektromechanische Komponenten herstellen lassen [Meyer, 2005]. In einem Laborexperiment wurden lithografisch erzeugte Metallblöcke an eine einzelnen SWNT aufgehängt. Die Metallblöcke sind dabei groß genug, um sie mit Mitteln optischer Mikroskopie sehen zu können, während das sie tragende SWNT-Molekül nur elektronenmikroskopisch erkennbar ist. Die aufgehängten Objekte können durch elektrische Felder bewegt werden, wobei die Nanoröhre als „molekulare Achse“ dient und sich durch Torsion deformiert. Die Deformation ist Die Struktur wird von nur wenigen molekularen Bindungen getragen.

„Molekulare Achsen“

Es ist zu erwarten, dass Deformationen der Nanoröhren Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit bewirken, so dass es möglich sein sollte, mechanische Bewegungen zu detektieren. Verwendungen als mechanische Sensoren erscheinen mithin aussichtsreich, zumal bereits sehr kleine Kräfte ausreichen, um eine Torsion der beschriebenen Struktur zu bewirken. Ebenso sind Bauteile dieser Art in Zukunft als potentielle Funktionselemente in nanomechanischen Systemen vorstellbar, beispielsweise zur Halterung und Ansteuerung beweglicher Mikrospiegel in optischen Anwendungen, die z. B. für Telekommunikationsapplikationen von Bedeutung wären.

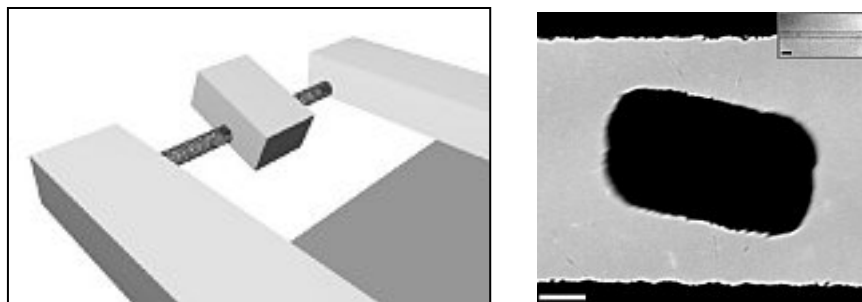


Abb. 3.9-1: links: Schema eines an einer SWNT frei beweglich aufgehängten Metallblocks. rechts: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Metallblocks. Die unscharfe Kante ist durch die Schwingung des Objektes verursacht. Der Maßstab entspricht 200 nm. Das Inset oben rechts zeigt eine stark vergrößerte Aufnahme der Nanoröhre mit einem Durchmesser von 1,5 nm. (Quelle: Max-Planck-Institut für Festkörperphysik.)

Bereits früher wurden mehrwandige CNTs als nano-elektromechanische Systeme vorgeschlagen. MWNTs können teleskopartig auseinandergezogen werden, wobei die innere Röhre fast reibungsfrei in der jeweils Grö-

berem gleitet. MWNTs stellen somit perfekte molekulare Lager für lineare und Rotationsbewegungen dar.

Simulationsrechnungen an doppelwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (DWNT), die als rotierende Lager betrieben werden sollen, lassen außerordentlich geringe Verschleißwerte für solche Systeme erwarten [Zhang, 2004].

MWNTs als mechanische Lager

Basierend auf den Eigenschaften von MWNTs wurde auch die Konstruktion nanoskaliger GHz-Oszillatoren angedacht, mit denen ultra-schnelle optische Filter und Nano-Antennen realisiert werden könnten [Zheng, 2002].

MWNTs als GHz-Oszillatoren

Denkbar sind in dieser Hinsicht auch weitere, sehr viel komplexere nanomechanische Systeme. Allerdings befindet sich die Forschung CNT-basierter NEMS noch in einem frühen Forschungsstadium, so dass bis zu kommerziellen Applikationen noch erheblicher weiterer Forschungsbedarf besteht.

3.10 Biomedizinische Anwendungen

Neben technischen Anwendungen, sind Kohlenstoff-Nanoröhren auch als Materialien für die Biomedizin ins Zentrum des Interesses gerückt [ZTC-Bd 38, 2002], [ZTC-Bd 50, 2004].

So können ihre nah-infraroten Fluoreszenzeigenschaften beispielsweise für zellbiologische Spektroskopie [Cherukuri, 2004] und Ansätze in der Krebstherapie [Kam, 2004] genutzt werden. Durch die Funktionalisierbarkeit ihrer Oberflächen werden Kohlenstoff-Nanoröhren als molekulare Transportsysteme für Gene, Proteine und pharmakologische Wirkstoffe diskutiert.

3.10.1 CNTs als „Delivery-Systeme“:

CNTs können aufgrund ihrer nanoskaligen Größe leicht von Zellen aufgenommen werden. Hierauf basierend gibt es unterschiedliche Vorschläge zur Nutzung oberflächenfunktionalisierter CNTs als „Drug-, Protein- oder Gene-Delivery-Systeme“.

So entwickelte ein europäisches Team von der Universität Triest, der University of London und des französischen CNRS einen Ansatz, um DNA mithilfe oberflächenmodifizierter Kohlenstoff-Nanoröhren in Säugerzellen einzuschleusen. Hierzu wurden die CNTs mit Aminogruppen ($-NH_3^+$) wasserlöslich gemacht. Die geladenen Gruppen wirken anziehend auf die negativ geladenen Phosphatgruppen von DNA-Rückgraten. Mithilfe dieser elektrostatischen Anziehung konnte, plasmidische DNA aus Bakterien an der Außenseite der Nanoröhren verankert werden.

Gene-Delivery auf
Basis von CNTs

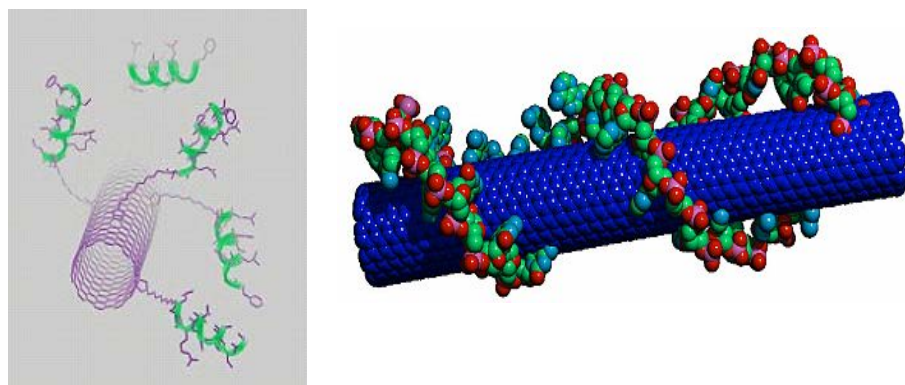


Abb. 3.10-1: Links: schematische Darstellung eines oberflächenmodifizierten CNT-basierten „Gene-Delivery“ Systems mit gebundener DNA. (Quelle: Alberto Bianco, Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire, CNRS Strasbourg)

Rechts: Computermodell einer mit DNA beladenen Kohlenstoff-Nanoröhre. (Quelle: [Kam, 2005a])

Die so präparierten Kohlenstoff-Nanoröhren wurden daraufhin von den Zellen internalisiert und die eingeschleusten Gene erwiesen sich in den Zellen als funktionstüchtig [Pantarotto, 2004].

Als Beispiel für ein Protein-Transportsystem sei eine Arbeit der Stanford University genannt, wo in der Arbeitsgruppe um Hongji Dai die spontane Adsorption verschiedener Proteine an die Seitenfläche säureoxidierter SWNTs genutzt wurde, um Protein-Nanoröhrenkonjugate zu erstellen. Die Proteine wurden mit den CNTs als Transportvehikel über endozytotischen Membrantransport ins Innere verschiedener Säugerzellen verbracht. Nach der Internalisierung konnte mittels des transportierten und ins Cytosol freigesetzten Cytochrom C Apoptose (Zelltod) induziert werden [Kam, 2005]. In dieselbe Richtung weisen weitere Experimente der gleichen Forschergruppe, die SWNT-Systeme benutzten, um Streptavidin in Zellinnere zu verbringen und dort Apoptose zu induzieren. Die Methode erscheint vielversprechend hinsichtlich der Bekämpfung von Krebszellen.

Protein-Delivery
auf Basis von
CNTs

Ein weiterer krebstherapeutischer Ansatz nutzt die Absorption nahinfraroten Lichtes (700 nm- 1100 nm) durch zuvor spezifisch in kanzerogene Zellen eingeschleuste SWNTs. Die Lichtabsorption bewirkt in der Folge eine selektive Aufheizung und den Tod der entsprechenden Zellen.

Tumortherapie
durch Lichtab-
sorption

Neben Proteintransport und dem Transport von DNA-Sequenzen, i. e. Genen [Kam, 2005a], ergeben sich durch spezifische Funktionalisierung der CNTs weitere Anwendungsmöglichkeiten im Bereich des Transports pharmazeutischer Wirkstoffe wie z. B. Antibiotika, Antimykotika oder Tumortherapeutika. Diskutiert werden auch Kombinationen mehrerer mitgeführter Wirkstoffe oder eines Wirkstoffes und eines Markerfarbstoffes [Wu, 2005].

Wirkstofftrans-
port

Fluoreszenzmar-
kierung

Für ein in vivo Experiment fusionierten Pantarotto et al. eine kurze Peptidsequenz des Maul- und Klauenseuche-Virus an die Oberfläche von SWNTs. Die Untersuchung ergab eine Erkennung der Peptidsequenz und eine spezifische Reaktion durch das Immunsystem der Versuchstiere resultierend in einer induzierten Antikörperproduktion. Immunologische Kreuzreaktionen auf die SWNTs konnten nicht festgestellt werden, so dass ein CNT-basierter Impfstofftransport als viel versprechende Applikation angesehen werden kann [Pantarotto, 2003].

Impfstoff-
transport

Für CNT-basierte „Delivery-Systeme“ ist die Frage der Bioverträglichkeit des verwendeten Materials und insbesondere der Kohlenstoff-Nanoröhren von essentieller Bedeutung und hat sich zu einem Gegenstand intensiver Forschung entwickelt (siehe Kap. 2.5). Funktionalisierungen von CNT-Oberflächen können der Zytotoxizität entgegenwirken. So wurde am Berkeley National Lab 2006 ein Ansatz zur CNT-Funktionalisierung mit „biomimetischen“ Polymeren demonstriert. Hierzu wurden diese Polymere auf die äußere Oberfläche von CNTs synthetisiert. Die synthetischen Polymere imitieren dabei natürliche, auf der

Funktionalisierung
mit „biomimetischen“ Polymeren

Zellmembran vorhandene Muzin-Glykoproteine. Die so funktionalisierten CNTs binden über spezifische Kohlenhydrat-Rezeptoren an die Zelloberflächen und werden am Eindringen in das Zellinnere gehindert. Im Gegensatz zu unmodifizierten Nanoröhren, die den Zelltod induzierten, verhielten sich die funktionalisierten CNTs nicht-toxisch, so dass sich hier zukünftige Einsatzmöglichkeiten in biologischen Systemen ergeben können. Im Gegensatz zu anderen CNT-basierten „Delivery-Systemen“, die zumeist auf unspezifischen Wechselwirkungen von CNTs mit Zelloberflächen und nicht etwa auf spezifischen Bindungen an spezielle Zellen innerhalb gemischter Populationen beruhen, könnte durch die polymere Imitation verschiedener Muzine eine Vielzahl unterschiedlicher CNT-Zell-Bindungseigenschaften mit hoher Spezifität erzeugt werden. Denkbar sind hier spezifische Bindungen an Krebszellen oder an bestimmte Organellen im Zellinneren [Chen, 2006].

Antikörper-
Wechselwirkungen
Immunreaktionen

Interessante Aspekte hinsichtlich potenzieller Anwendungen Antikörperbeschichteter SWNTs als Zellsonden und „Drug-Delivery-Systeme“ ergeben sich auch aus Untersuchungen der Wechselwirkungen monoklonaler Antikörper mit einwandigen CNTs. 1998 gelang die Erzeugung Fullerenspezifischer IgG Antikörper aus der Immunreaktion von Mäusen auf ein C₆₀-Thyroglobulin Konjugat [Chen, 1998]. Nachfolgende Studien demonstrierten die Bindung dieser C₆₀-spezifischen Antikörper auch an SWNT-Oberflächen [Erlanger, 2001], [Naguib, 2005]. Aufgrund der an Mäusen erfolgten Immunreaktion werden SWNTs auch als potenzielle Substanz zur Desensibilisierung von Allergikern diskutiert. Echte klinische Applikationen dieser Art liegen jedoch noch in weiter Zukunft und erfordern umfangreiche Untersuchungen zur Bioverträglichkeit des verwendeten Materials.

Verwendung mag-
netischer CNTs

Weitere zukünftige Anwendungsoptionen für die Realisierung von „Drug Delivery“-Systemen wurden unter anderem von der University of Pennsylvania in Philadelphia und vom Textile Research Institute in Princeton aufgezeigt. Dort wurde eine einfache und vielseitige Produktionsmethode zur Herstellung magnetischer Kohlenstoffnanoröhren entwickelt. Dazu wurden Nanoröhren (Durchmesser 300 nm) mit paramagnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln (Durchmesser 10 nm) befüllt und anschließend isoliert. Die Zahl der magnetischen Nanopartikel in den Nanoröhren variiert zwischen 10^4 und 10^5 . [Korneva, 2005]. Die magnetische Kontrollierbarkeit der Nanoröhren bildet dabei die Voraussetzung für einen denkbaren Einsatz von CNTs in der medizinischen Diagnostik oder als Drug Delivery-Trägersystem (z. B. für die zeitnahe Verabreichung von Vakzinen oder Antitoxinen). In einer weiteren Studie soll nun untersucht werden, inwieweit Nanoröhren durch die Einkapselung anderer Partikel- bzw. Emulsionssysteme, wie z.B. Bio- oder Elektropolymerlösungen, zusätzlich funktionalisiert werden können.

3.10.2 CNTs als Ionenkanalblocker

Auch jenseits der Verwendung als molekulare Transportsysteme ergeben sich biomedizinische Anwendungsmöglichkeiten für Kohlenstoff-Nanoröhren. So wurde beispielsweise in Wechselwirkungsuntersuchungen verschiedener Kohlenstoff-Nanomaterialien mit CHO-Zellen demonstriert, dass insbesondere SWNTs hervorragende Eigenschaften hinsichtlich der Blockade von Ionenkanälen, speziell Kalium-Kanälen, haben. Unter der Voraussetzung hinreichender Bioverträglichkeit ergeben sich hieraus potenzielle Anwendungsfelder von Kohlenstoff-Nanoröhren zur gezielten Beeinflussung zellulärer Signaltransduktionswege [Park, 2003].

3.10.3 CNTs als Gerüst für neuronale Implantate

Eine aussichtsreiche Perspektive kann sich für CNTs als Gerüstmaterial für neuronale Implantate ergeben. Im Jahr 2004 zeigte eine Forschergruppe der Brown University in Rhode Island, dass MWNTs sich u. a. aufgrund ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit sehr gut als Templatmaterial für die Übertragung elektrischer Signale auf Neuronen eignen. So konnten die Neuronen zum Wachstum und zur Ausbildung einer Vielzahl von Nervenendungen entlang der CNTs stimuliert werden.

In Zusammenarbeit mit einer koreanischen, auf Schlaganfall-Therapie spezialisierten Arbeitsgruppe wurden Kohlenstoff-Nanoröhren als implantierbares Gerüstmaterial für adulte Stammzellen erprobt. Bei einer reinen Stammzellbehandlung durch Schlaganfall geschädigter Gehirnregionen zeigte sich ein stetiges Abwandern der injizierten Stammzellen in Richtung der gesunden Hirnareale, so dass die inaktiven Regionen nicht nachhaltig reaktiviert werden konnten. Um die Stammzellen in den geschädigten Bereichen zu halten, wird mithin eine „Verankerung“ benötigt, eine Funktion, für die sich CNTs als geeignet erwiesen. Dabei fungieren die Nanoröhren nicht nur als Gerüst um die Stammzellen mechanisch in den betroffenen Hirnarealen zu halten, sondern sie scheinen auch eine aktivierende Rolle bei der Differenzierung der Stammzellen in Neuronen zu spielen. Versuche an schlaganfallgeschädigten Ratten, denen Stammzellen gemeinsam mit CNTs injiziert wurden, zeigten viel versprechende Ergebnisse. Bei der Sektion der Rattengehirne nach einer bzw. drei Wochen zeigte eine nur mit Stammzellen behandelte Referenzgruppe keine Fortschritte. Die Stammzellen migrierten, wie zu erwarten in die gesunden Gehirnbereiche. Demgegenüber zeigte sich bei den mit Stammzellen und Nanotubes behandelten Tieren bereits nach einer Woche ein neuronales Wachstum in den geschädigten Hirnarealen. In weiteren Experimenten soll nun geklärt werden, inwieweit sich die neugebildeten Neuronen in die funktionellen Abläufe der gesunden Gehirnnetzwerke integrieren und eine nachhaltige Verhaltens-Rehabilitation erreicht werden kann. [Technologyreview, 2006]

Schlaganfallbe-
handlung

Gerüstmaterial für
Stammzellen

3.10.4 Bewertung

Vielfältige Anwendungsmöglichkeiten

Die Anwendungsmöglichkeiten von Kohlenstoff-Nanoröhren im biomedizinischen Bereich sind außerordentlich vielfältig und eine Reihe von Experimenten deutet auf ein vielversprechendes zukünftiges Potenzial hin. Diskutiert werden hauptsächlich molekulare Transportsysteme, sog. „Delivery-Systeme“ für Gene, Proteine, pharmakologische Wirkstoffe etc. Daneben ergeben sich Anwendungsperspektiven für CNT-basierende Implantate, insbesondere auch Schrittmachersysteme und „künstliche Muskeln“, die die aktorischen Eigenschaften von CNT-Materialien nutzen. Vorstellbar sind auch spezielle Membranen zur effizienteren Reinigung von Blut oder verschiedener Infusionslösungen. Angesichts der starken Stellung Deutschlands im Bereich der Medizintechnik und der medizinischen Forschung ergibt sich auf diesem Gebiet ein beachtliches wirtschaftliches Potenzial, so dass eine Intensivierung von Forschung und Entwicklung zur Sicherung des erreichten und zum Aufbau neuen Know-Hows angeraten ist.

Die aussichtsreiche, sehr intensive Forschung auf dem Gebiet der „Drug-Delivery-Systeme“ befindet sich jedoch derzeit noch in einem sehr frühen und grundlagennahen Stadium. Bis zu echten therapeutischen Einsätzen *in vivo* ist hier noch eine Vielzahl molekularbiologischer und technologischer Hürden zu überwinden.

Daneben ist für alle intrakorporalen Anwendungen die Frage der Biokompatibilität der verwendeten Materialien von entscheidender Bedeutung. Wie Kapitel 2.5 darlegt, wurden in den vergangenen Jahren erste systematische Untersuchungen zur Bioverträglichkeit und Toxizität von Kohlenstoff-Nanomaterialien durchgeführt, die jedoch bislang noch keine eindeutigen und ausreichenden Abschätzungen erlauben.

3.11 Marktperspektiven

Im Absolutvergleich ist das Marktvolumen von Nanomaterialien in Relation zu etablierteren Materialien derzeit noch gering. Allerdings sind für den Nanomaterialsektor die mit Abstand stärksten Wachstumsperspektiven aller Materialklassen zu erwarten [ZTC-Bd 72, 2007]. So sehen zahlreiche Studien große Steigerungsraten sowohl der produzierten Menge als auch des Marktwertes. Die hohen Zuwachsraten können langfristig (bis 2020) zu globalen Umsätzen von bis zu 70 Mrd € führen [Freedonia, 2005].

Große Wachstumsperspektiven für Nanomaterialien

Kohlenstoff-Nanoröhren sind die bekannteste und bedeutendste Gruppe innerhalb der Nanomaterialien. Die Entwicklung sowohl von Herstellungs- und Anordnungsverfahren wie auch potenzieller Anwendungsfelder für Kohlenstoff-Nanoröhren gestaltete sich in den zurückliegenden Jahren sehr dynamisch. Dieser Trend lässt sich auch auf die nähere Zukunft extrapolieren. Die Möglichkeiten neuer Applikationen und kommerzieller Verwertungen werden verstärkt von Forschungsinstitutionen, kleinen und mittleren Unternehmen und von großen Industriekonzernen untersucht. So werden CNTs verstärkt auch in großtechnischem Maßstab hergestellt und zu immer kostengünstigeren Preisen angeboten. Inzwischen liegen die Preise für MWNTs bei nur noch einigen hundert US\$ pro Kilogramm und werden auch in näherer Zukunft weiter fallen. Zusätzlich ist vor allem in den USA eine verstärkte Ausgünderung neuer "Universitäts-Spin-Offs" im Nanotechnologiebereich zu verzeichnen, die eine Vielzahl neuer Anwendungsmöglichkeiten für CNT-Materialien und -Produkte aufzeigen. Auch größere Industrieunternehmen erkennen in verstärktem Maße die zukünftigen Marktpotenziale von CNT-Produkten und zeigen Präsenz in diesem Bereich.

Steigendes Industrie-Interesse

Insgesamt ist ein stark steigender Markt sowohl für CNT-Produktionstechnologien, als auch für CNT-basierte Anwendungen zu erwarten. Das globale Marktvolumen für Kohlenstoff-Nanoröhren im Jahr 2006 betrug etwa 51 Mio US\$ und wird 2007 bei fast 80 Mio US\$ und 2009 bei etwa 250 Mio. US\$ erwartet. Bei jährlichen Wachstumsraten von über 70 % wird der boomende Markt bis 2011 ein Volumen von über 800 Mio US\$ erreichen. Im Fernziel werden die CNT-Umsätze bis 2020 bis zu 10 Mrd. US\$ betragen. Die wesentlichen Anwendungsfelder können im Bereich der Kompositmaterialien, im Energiebereich (Energiespeicher) und in der Elektronik (inkl. Displays) gesehen werden [Freedonia, 2006], [BCC, 2007].

Marktvolumen für Kohlenstoff-Nanoröhren

Ein großes Potenzial weist der Bereich verstärkter Kunststoffe auf. Hier wird der Markt für nanoröhrenbasierte Komposite bis 2010 auf etwa 3 Mrd € geschätzt. Auf Kompositmaterialien entfällt mit 80 % der weltweiten CNT Produktion der mit Abstand größte Anteil. Er erreichte 2006 ein Volumen von 43 Mio US\$. Verschiedene Marktstudien sehen ein

CNT-basierte Komposite

Wachstum dieses Marktes bis 2011 auf 450 Mio US\$ bis über 1 Mrd US\$ [ZTC-Bd 72, 2007].

Energiespeicher

Im Energiebereich dagegen spielten Kohlenstoff-Nanoröhren 2006 noch keine große Rolle. Gerade in diesem Segment werden allerdings außerordentlich große Wachstumsraten von über 300 % erwartet, so dass sich das Marktvolumen im Jahr 2011 auf 53 Mio US\$ belaufen wird [BCC, 2007].

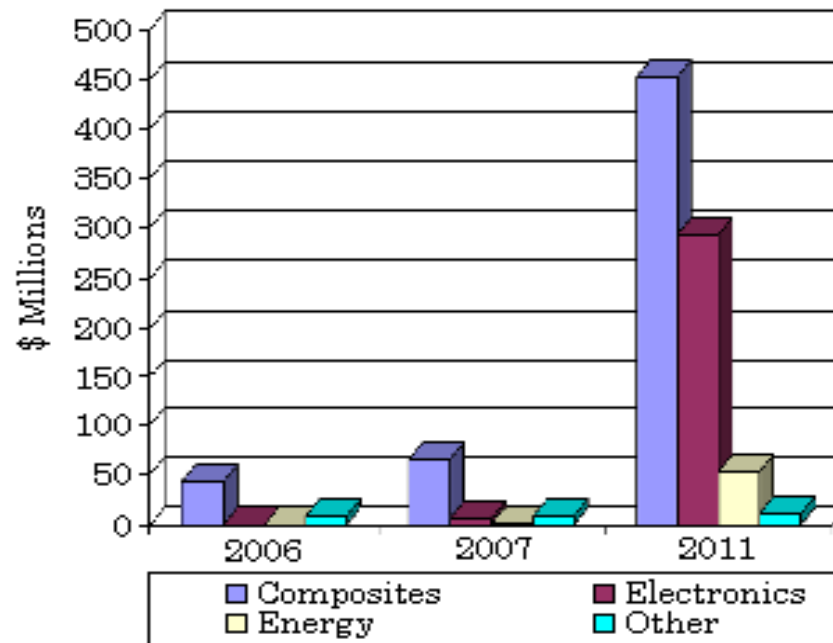


Abb. 3.11-1: Marktvolumina verschiedener CNT-Anwendungen. (Quelle: [BCC, 2007])

Asien, größter Markt

Aufgeschlüsselt nach Weltregionen wird der asiatisch-pazifische Raum stark an Bedeutung gewinnen und hinsichtlich der Nachfrage bereits 2009 den bis dahin führenden US-Markt eingeholt haben. Getrieben wird diese Entwicklung vor allem durch die steigende Bedeutung von Kohlenstoff-Nanoröhren im Elektronik- und Displaybereich. Ein besonders starkes Marktwachstum wird für Süd-Korea, Japan und China erwartet. Insgesamt decken die USA und die Asien-Pazifik-Region über 75 % des globalen CNT-Marktes ab. In Westeuropa konzentriert sich die Nachfrage vor allem auf Branchen wie den Automobil- und Aerospace-Bereich oder die Medizintechnik [Freedonia, 2006]. Ausgehend von dem derzeit niedrigeren absoluten Marktvolumen werden für Europa für die nächsten Jahre sehr starke Wachstumsraten erwartet [Electronics.ca, 2007].

4 GENERELLE INDIKATOREN FÜR DIE POSITION DEUTSCHLANDS IM INTERNATIONALEN VERGLEICH

4.1 Patente und Literatur

Die intensiven Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Kohlenstoff-Nanoröhren haben in den letzten Jahren zu einem starken Anstieg des Patentaufkommens geführt: So wurden im Jahr 2003 fast 1000 Patente auf diesem Gebiet angemeldet, 2005 waren es fast 1300. Um eine Übersicht über die Anwendungsbereiche mit den höchsten Patentzahlen zu erhalten ist eine Einzelauswertung der Patente auf Grund des großen Patentaufkommens nicht mehr praktikabel. Daher wurde in dieser Studie auf das Instrument der Clusteranalyse zurückgegriffen. Hierbei werden die Titel und Abstracts der Patente semantisch analysiert und Patente, die gleiche oder ähnliche Schlüsselwörter enthalten, zu Clustern zusammengefasst. Die Analyse wurde für die Jahre seit 2001 mit dem Computerprogramm Anavist durchgeführt und umfasst Patentanmeldungen weltweit, die in den Datenbanken WPINDEX (Derwent World Patent Index) und USPATFUL (US Patents Full Text) recherchiert wurden.

Patente,
Clusteranalyse

Die Clusterkarte zeigt, dass besonders viele CNT-Patente produktionstechnische Aspekte, elektronische Anwendungen und Polymerkomposite zum Gegenstand haben. Jeweils ein fünftel der CNT-Patente beschreiben Erfindungen aus den Bereichen Herstellungsverfahren und Feldemitter Displays. Der Anteil elektronischer Anwendungen beträgt 13 % und der von Kompositmaterialien 12 %. Als weitere Anwendungsfelder konnten elektrochemische Anwendungen mit 7 % und biologische Anwendungen mit 4 % identifiziert werden. Alle weiteren Anwendungsbereiche, wie z. B. Gasspeicherung, optische Materialien oder Sensoren, haben einen Anteil von unter 4 %.

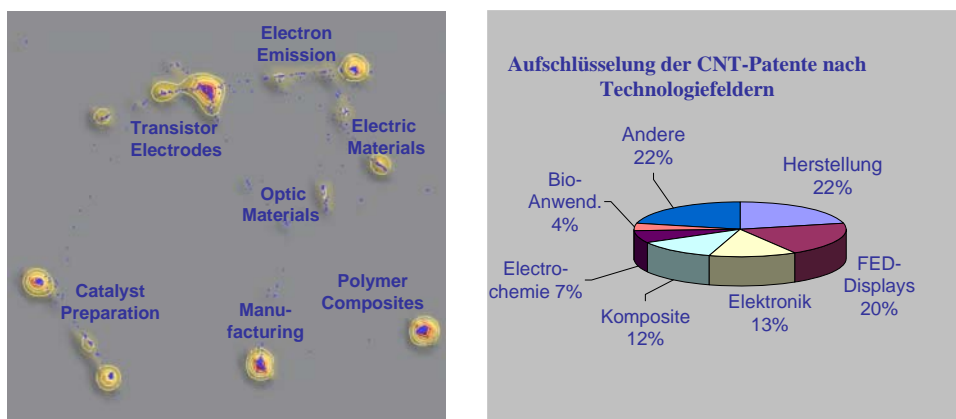


Abb. 4.1-1: Links, Clusterkarte für CNT-Patente. Rechts, Aufschlüsselung der Patentanmeldungen seit 2001 (weltweit) nach Anwendungsfeldern (Die Recherche wurden in den Datenbanken WPINDEX und USPATFULL durchgeführt).

Anhand der Clusteranalyse läßt sich auch herausarbeiten, dass derzeit in etwa 50 % der Erfindungen, die elektrischen Eigenschaften der CNTs genutzt werden, während CNTs bei weniger als 20 % der patentierten Erfindungen eingesetzt wurden, um die mechanischen Eigenschaften von Materialien zu verbessern.

Zeitliche Entwicklung der Patentanmeldungen

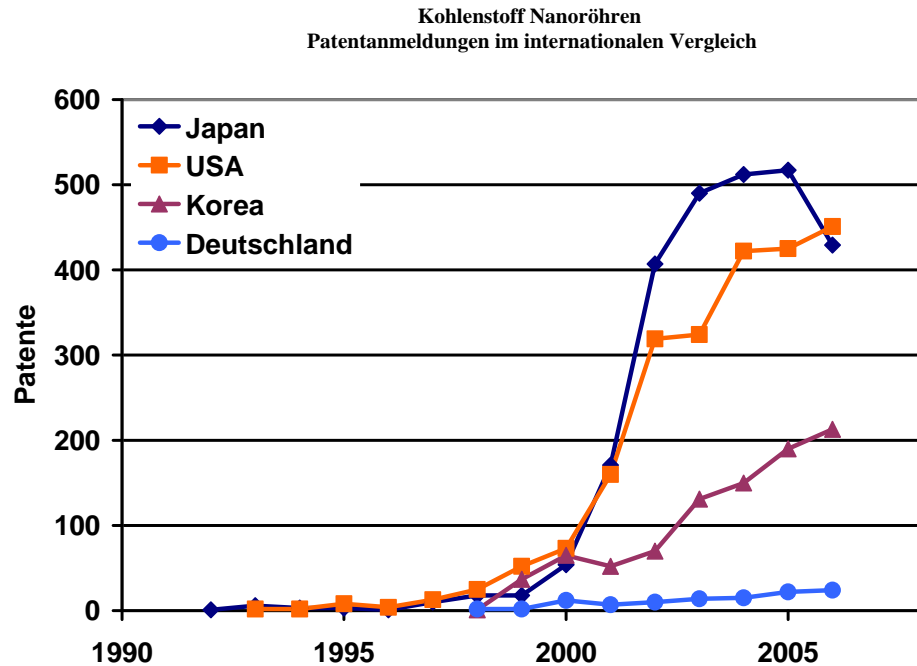


Abb. 4.1-3: Zeitliche Entwicklung der Patentanmeldungen auf dem Gebiet der Kohlenstoff-Nanoröhren weltweit.

Zeitliche Entwicklung der Publikationen

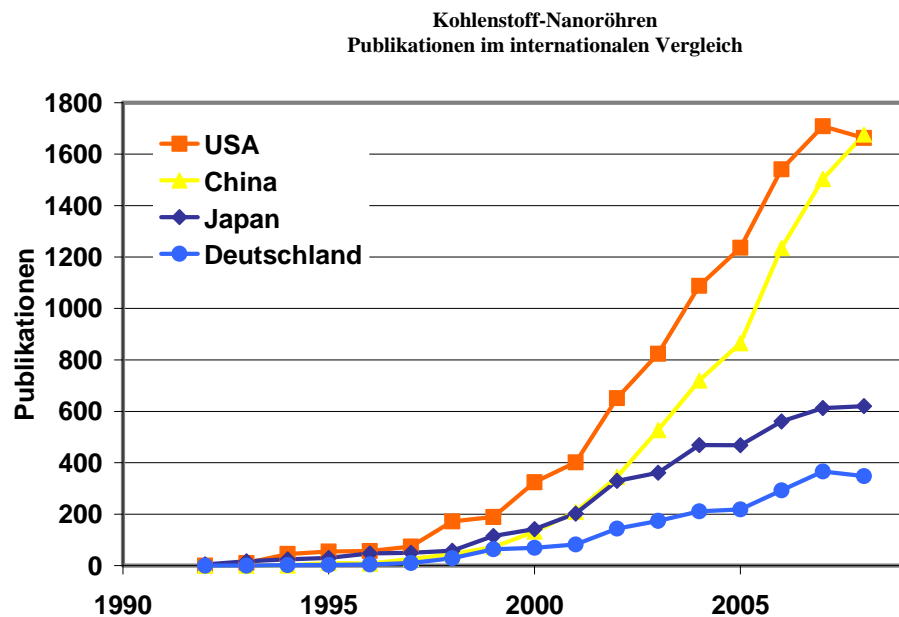


Abb. 4.1-3: Zeitliche Entwicklung der Publikationszahlen auf dem Gebiet der CNT-Forschung. Recherche in der Datenbank SCISEARCH.

Der zeitliche Verlauf der weltweiten Patentanmeldungen zeigt eine starke Zunahme der Patente seit dem Jahr 2000. Während Anfang der neunziger Jahre weniger als 10 Patente pro Jahr angemeldet wurden, waren es 2005 bereits knapp 1300. Besonders stark ist der Anstieg der Patentaktivitäten in Japan und den USA. In Deutschland sind die Anmeldungen hingegen kaum gestiegen.

Ländervergleich
Publikationen und
Patente

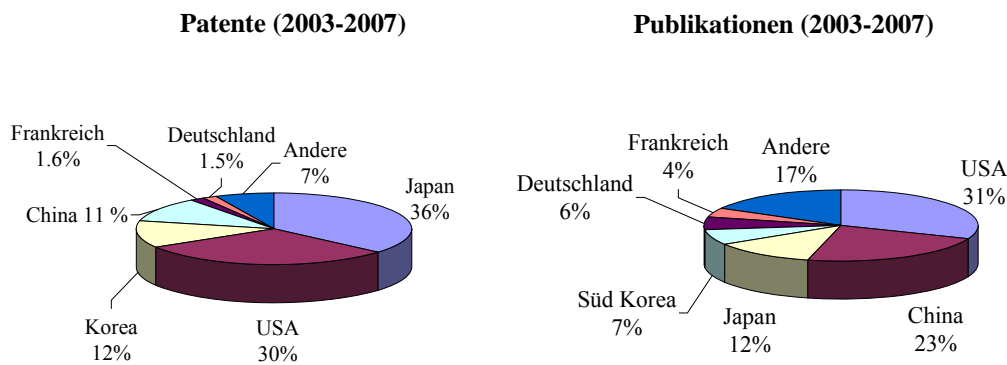


Abb. 4.1-4: Länderaufschlüsselung der Patente und der Publikationen.

Zusätzlich zur Erhebung der Patentanmeldungen wurde auf der Basis der SCISEARCH (Science Citation Index) Datenbank eine bibliometrische Analyse der Fachpublikationen zum Themenfeld Kohlenstoff-Nanoröhren durchgeführt. Hieraus ergibt sich eine immense Zunahme der wissenschaftlichen Arbeiten seit Anfang der 90er Jahre. Die Gesamtzahl erreichte 2005 knapp 4000 Publikationen. 2007 belief sie sich bereits auf 5100 Publikationen.

Bei den wissenschaftlichen Publikationen sind die USA mit einem Anteil von 31 % führend, danach folgen drei asiatische Länder: China (23 %), Japan (12 %) und Süd Korea (7%). Deutschland erreicht einen Publikationsanteil von 6 %. Bei den Patentanmeldungen sind Japan mit 36 % und die USA mit 30 % führend, danach folgen Korea (12 %) und China (11%). Deutschland erreicht hier lediglich 1,5 %.

Der Anteil Deutschlands von unter zwei Prozent an den weltweiten Patentanmeldungen ist verglichen mit anderen Nanotechnologien weit unterdurchschnittlich. In einer Studie für das Büro für Technikfolgen-Abschätzung kommt FhG-ISI zu dem Ergebnis, dass der Anteil Deutschlands an den Nanotechnologie Patenten weltweit im Jahr 2000 noch höher als 15 % war [TAB, 2003]. Selbst unter Berücksichtigung von Unsicherheiten, die durch Unterschiede in den Recherchestrategien entstehen können, ergibt sich hier eine signifikante Differenz. Daraus lässt sich ableiten, dass kommerzielle Umsetzungen im Bereich der CNT-Technologie in Deutschland im Vergleich zu anderen Anwendungsbereichen der Nanotechnologie in der Vergangenheit unterdurchschnittlich waren.

4.2 Forschungsförderung

Forschungsvorhaben im Themenbereich Kohlenstoffnanoröhren (Carbon Nanotubes / CNT) werden weltweit gefördert. Zur Ermittlung der Forschungsförderung wurden folgende Quellen herangezogen.

- In Deutschland wird die Förderung vom BMBF, sowie von der DFG getragen. Für die Zusammenstellung wurde der Förderkatalog des BMBF, sowie das Informationssystem GEPRIS der DFG genutzt.
- Für die Ermittlung der EU-Projekte wurde der Forschungs- und Entwicklungsinformationsdienst CORDIS (Community Research & Development Information Service) genutzt, dessen Datenbank allerdings noch unvollständig ist.
- Informationen zu F&E Projekten in den USA lieferte die RaDiUS-Datenbank, der RAND-Organization und der National Science Foundation (NSF). Die Förderrecherche gibt den Stand von Anfang 2008 wieder.
- Die Daten der japanischen Förderprojekte basieren auf Informationen des asiatischen Informationsdienstes ATIP und wurden ergänzt durch Auskünfte einer Kontaktperson in Japan. Die Förderrecherche gibt den Stand von Anfang 2008 wieder.
- Um einen Einblick in die Fördersituation zum Thema Kohlenstoff-Nanoröhren in China zu erhalten, wurde eine Kontaktperson mit einer entsprechenden Recherche beauftragt. Die Förderrecherche gibt den Stand von Anfang 2008 wieder.

Im Folgenden wird die Fördersituation in den einzelnen Ländern dargestellt. Am Ende des Kapitels erfolgt ein Vergleich der F&E-Förderung der verschiedenen Staaten, sowie eine Darstellung der Verteilung der Förderung auf verschiedene CNT-Themenschwerpunkte.

Da mit Kohlenstoff-Nanoröhren ein fest definiertes Technologiefeld beschrieben wird, konnten Förderprojekte wie auch Patente und Publikationen überwiegend mit einer Key-Word Recherche im Umfeld des Begriffes „Carbon Nanotubes“, identifiziert werden.

4.2.1 Deutschland

In Deutschland wird die Forschung zum Thema Kohlenstoff-Nanoröhren vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt.

BMBF:

Seitens des BMBF erhält die Forschungsförderung aktuellerweise einen dramatischen Schub. So wird dem Potenzial von Kohlenstoff-Nanoröhren als dem aus wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Hinsicht viel versprechendsten Material der Nanotechnologie mit einer Innovationsallianz Rechnung getragen, deren Gesamtfördersumme mit etwa 40 Mio. € über die kommenden vier Jahre veranschlagt wird. Mit der „Innovationsallianz CNT - Kohlenstoffnanomaterialien erobern Märkte“, die das BMBF mit 80 Partnern aus Industrie und Forschung auf den Weg gebracht hat, ist die Durchführung von 18 Förderprojekten geplant, die die gesamte Wertschöpfungskette repräsentieren. Vier technologisch orientierte Verbundprojekte, die sich mit grundlegenden Fragestellungen hinsichtlich der Produktion, Funktionalisierung und Verarbeitung sowie Aspekten der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes befassen, wurden bereits im April 2008 gestartet. 14 weitere Verbünde sollen mit starkem Anwendungsfokus CNT-Technologien entwickeln, die für den Wirtschaftsstandort Deutschland von besonderer Relevanz sind. Dabei stehen die drei Anwendungsschwerpunkte, „Energie“ (z. B. Windkraft, Elektrodenmaterialien etc.), „Mobilität“ (z. B. mechanische Festigkeit, Leichtbau etc.) und „Bauindustrie“ (z. B. hochfester Beton) im Mittelpunkt. Drei dieser 14 Verbundprojekte wurden ebenfalls bereits im April 2008 gestartet, die anderen folgen voraussichtlich im Frühjahr 2009. Neben der genannten Förderung wird mit einer durch die Innovationsallianz angestoßenen investiven Impulswirkung von 280 Mio. € für Forschung und Entwicklung gerechnet. Unter den Partnern der Innovationsallianz findet sich eine Vielzahl namhafter Unternehmen und Forschungsinstitutionen. Zu ihnen gehören etwa Bayer MaterialScience, Bayer Technology Services, BASF, Siemens, EADS, FutureCarbon, Evonik, die Bundesanstalt für Materialprüfung, zahlreiche Institute der Fraunhofer Gesellschaft sowie weitere Partner aus dem Unternehmens und Forschungsbereich.

Außerhalb der Innovationsallianz fördert das BMBF den Themenbereich Kohlenstoff-Nanoröhren bereits seit Ende der 1990er Jahre mit einer Reihe kleinerer Projekte. Derzeit werden im Rahmen von BMBF-Förderprogrammen 27 (Verbund-) Projekte gefördert (Tab. 6.1.1). Fünf weitere Forschungsprojekte mit einem Fokus auf Kohlenstoff-Nanoröhren, die zwischen 1999 und 2003 gestartet wurden, sind inzwischen abgeschlossen. Es ergeben sich somit seit 1999 32 Projekte, deren Themenschwerpunkte Anwendungen im Bereich der Nanoelektronik, der Sensorik und Biosensorik, der Energiespeicherung, der Kompositmaterialien ect. umfassen. Die Gesamtfördersumme für diese beträgt ca. 45 Mio EUR. Eine Aufschlüsselung nach Themenschwerpunkten (Abb. 4.2-2) ergibt eine relative Stärke der Förderung für Kompositmaterialien, Biosensoren und elektrochemische Anwendungen, wobei speziell die Bereiche der Nanokomposite und der CNT-Produktionsverfahren starke Steigerungen in den zurückliegenden Jahren aufweisen. Letztere werden

Innovationsallianz
CNT - Nanomaterialien erobern Märkte

zudem auch durch die Innovationsallianz in besonderem Maße unterstützt.

Von besonderem Interesse ist überdies die Untersuchung der Biokompatibilität von Kohlenstoff-Nanoröhren. Mit den Verbundprojekten „CarboSafe“, „TRACER“, „NanoCare“ und „INOS“ fördert das BMBF derzeit in diesem Zusammenhang mehrere Aktivitäten die sich mit der Toxizität und dem Gefährdungspotenzial von Nanomaterialien befassen.

DFG:

Sonderforschungsbereiche, Schwerpunktprogramme, Einzelförderung

Im Bereich der grundlagenorientierten Forschung fördert die Deutsche Forschungsgemeinschaft laut GEPRIIS-Datenbank derzeit 27 Projekte (Tab. 6.1.2), die im Zusammenhang mit Kohlenstoff-Nanoröhren stehen. Die Thematik spielt u. a. in sieben Schwerpunktprogrammen und zwei Sonderforschungsbereichen eine Rolle, von denen insbesondere der SFB 689, der sich mit Spinphänomenen in reduzierten Dimensionen befasst, und das SPP 1165, in dem es um die Synthese von Nanodrähten und Nanoröhren geht, zu erwähnen sind. Weitere Projekte fokussieren sich auf die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren in organischer und molekularer Elektronik, neuen Werkstoffen etc. sowie die Erforschung von Diffusionsphänomenen oder die Entwicklung von Simulationsmethoden.

Neben den genannten Sonderforschungsbereichen und Schwerpunktprogrammen werden weitere Projekte im Rahmen der Einzelförderung oder des Emmy-Noether-Programms gefördert.

Forschung im Bereich der Kohlenstoff-Nanoröhren wird zudem am DFG-Forschungszentrum „Funktionelle Nanostrukturen“ in Karlsruhe betrieben. Hier lässt sich jedoch der auf Nanoröhren entfallender quantitativer Anteil nicht bestimmen.

Die meisten der aufgeführten Projekte befassen sich direkt mit Kohlenstoff-Nanoröhren. In einigen Projekten spielen Kohlenstoff-Nanoröhren eher eine Nebenrolle, werden jedoch als Demonstrationsmaterial oder als Gegenstand zur experimentellen Überprüfung entwickelter Theorien verwendet.

Der Themenschwerpunkt bei den DFG-Projekten liegt im Bereich der Nanoelektronik. Darunter befinden sich vor allem Projekte die die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren betreffen. Weitere Schwerpunkte mit liegen bei Synthese und Strukturanalysen von Nanomaterialien.

4.2.2 Europäische Union

Erste Projekte im Rahmen des 7. Forschungsrahmenprogrammes gestartet

Im Rahmen von EU-Programmen wurden für das Jahr 2008 31 laufende Projekte zum Thema Kohlenstoff-Nanoröhren identifiziert. 46 Projekte wurden zwischen 2000 und 2007 abgeschlossen. Die Projekte wurden und werden zum größten Teil im Rahmen des 5. und 6. Rahmenpro-

gramms gefördert. Erste Projekte die im Rahmen des 7. Rahmenprogramms gefördert werden, wurden ebenfalls mitberücksichtigt. Hinzu kommen individuelle Förderungen einzelner Wissenschaftler (Human Potential Programme) und die Förderung internationaler Kooperationen (INTAS).

Die Gesamtfördersumme der dargestellten Projekte liegt bei etwa 86 Mio EUR (Tab. 6.1.3). Schwerpunkte der europäischen CNT-Forschungsförderung liegen auf Feldemittern, Herstellungsverfahren, Nanokompositen und Nanoelektronik (Abb. 4.2-2). Hier ist allerdings die Förderung der Feldemitter in den letzten Jahren stark rückläufig. Demgegenüber ist für die Themenfelder Sensorik und Energiespeicherung eine steigende Mittelzuweisung zu verzeichnen.

4.2.3 USA

Für die USA wurden die Förderungen auf der Basis der Daten des US-Steuerjahres 2006 ermittelt. Sie repräsentieren aktuell zugängliche Daten.

Auf der Basis der verfügbaren Daten wurden 311 Projekte mit einem Fokus auf Kohlenstoff-Nanoröhren gefördert. Die Förderung geschieht zum größten Teil durch die National Science Foundation (NSF). Weitere Projekte finden sich unter Federführung des Department of Defense (DoD), des Energy (DoE), des Department of Commerce (DoC), des Department of Health and Human Services (DHHS), des Department of Agriculture (USDA) und der National Aeronautic and Space Administration (NASA) die ebenfalls als Förderinstitutionen auftreten.

Verschiedene Förderinstitutionen

Behörde	Anzahl der CNT Projekte	Fördersumme (2006) / US \$ (soweit verfügbar)
DOC	2	1.831.880
DOD	11	keine Information
DOE	14	2.228.335
DHHS	10	1.053.077
NASA	15	191.386
NSF	257	20.458.231
USDA	2	92.239

Tab. 4.2-1: Verteilung der CNT-Förderprojekte auf die verschiedenen US-Behörden

Tab. 4.2-1 stellt die Anzahl der CNT-Förderprojekte und die im Fiskaljahr 2006 aufgewendeten Gesamt-Fördersummen der einzelnen Behörden zusammen. Insgesamt stehen allerdings nicht zu allen Projekten nähere Informationen bezüglich der Fördersummen bereit. Das Verteidigungsministerium (DoD) etwa gibt keine Fördersummen bekannt. Fördersummen aktuellerer Projekte (Start 2007) sind z. T. ebenfalls noch

nicht in der verwendeten Datenbank vorhanden. Die untere Grenze des Fördervolumens zum Thema CNT, die sich aus der Summe der verfügbaren Informationen ergibt, beträgt 25,9 Mio US \$.

Förderschwerpunkte, sowohl hinsichtlich der Anzahl der geförderten Projekte als auch der Fördersummen liegen in den Bereichen Herstellung/Synthese, Nanoelektronik und elektrochemischer Anwendungen. Eine zunehmende Rolle spielen zudem Aktivitäten aus dem biologischen Bereich. Hierunter fallen im Wesentlichen Biosensorik-Anwendungen, aber auch verstärkt Untersuchungen hinsichtlich Biokompatibilität und Nanotoxizität von CNTs. Sehr stark gefördert wird überdies die Grundlagenforschung im Bereich der Kohlenstoff-Nanoröhren.

Eine detaillierte Auflistung aktueller Einzelprojekte ist Tab. 6.1.4 im Anhang zu entnehmen. Dargestellt sind bis 2008 oder länger laufende Projekte, für die Förderungen im US-Steuerjahr 2006 geleistet wurden.

4.2.4 Japan

In Japan gibt es seit Mitte der 1990er Jahre eine Reihe von Forschungsaktivitäten zum Thema Kohlenstoff-Nanoröhren. Darunter finden sich vier anwendungsbezogene Groß-Projekte, die vom japanischen Wirtschaftsministerium (METI) mit jährlich insgesamt etwa 15 Mio EUR gefördert werden (Tab. 6.1.5 im Anhang).

Im Fokus zweier Projekte („Advanced Nanocarbon Application Project“ und „Carbon Nanotube Capacitor Development Project“) steht u. a. die massenproduktionstaugliche, kostengünstige Herstellung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren und deren Anwendungen. Schwerpunkte bei den Anwendungen sind zukünftige LSI (Large Scale Integrated Circuits) Schaltungen und Elektrodenmaterialien. Auf dem Gebiet der Energiespeicherung sollen mit Hilfe von CNTs Energiedichten von 20 Wh/kg und Leistungsdichten von 10 kW/kg bei Lebensdauern von bis zu 15 Jahren erreicht werden. Im Bereich der Displays hat das „Carbon nanotube field emission display“ (FED) Projekt die Zielstellung, bis 2008 10 bis 40 Zoll CNT-FED Bildschirme produzieren zu können. Ein weiteres Projekt, das im Rahmen des „New Global Warming Prevention Technology programs“ gefördert wurde, hatte die Gewichtsreduktion im Automobilbereich durch den Einsatz von Kohlenstoff-Nanomaterialien zum Ziel.

Die New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) des Wirtschaftsministeriums überträgt die F&E Aufgaben auf das Japan Fine Ceramic Center (JFCC) und das National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Die Projekte profitieren dabei von verschiedenen Kooperationen zwischen industriellem und dem akademischem Sektor.

Die staatliche Unterstützung einiger Projekte lief vor kurzem ab. Nach Plänen der NEDO sollen diese jedoch durch private Unternehmen aus der Industrie übernommen und weitergeführt werden.

Neben dem METI fördert auch das japanische Wissenschaftsministerium (MEXT) im Rahmen des „Nanotechnology Virtual Laboratories (NVL) Programmes“ Teilprojekte zum Thema Kohlenstoffnanoröhren. Das Gesamtbudget für das NVL Programm, das auf die Japan Science and Technology Agency (JST) als Träger übertragen wurde, belief sich auf etwa 55 Mio EUR im Jahr 2005. Zum Thema CNT werden im Rahmen des NVL Programmes zwei Teilprojekte gefördert. Themenschwerpunkte bilden Sensorik, Nanoelektronik und Herstellung von CNTs. Zur anteiligen Fördersumme, die auf CNT-Projekte entfällt, gibt es keine Angaben.

Förderung durch
Wissenschaftsministerium (MEXT)

4.2.5 VR China/Hongkong

Im Verlauf des 10. Fünf-Jahresplans (2001-2005) investierte die chinesische Zentralregierung etwa 200 Mio EUR in den Aufbau und die Entwicklung von Nanowissenschaften und Nanotechnologie. Der 11. Fünf-Jahresplan, der 2006 startete weist eine erhebliche Aufstockung der Förderung gegenüber der vorausgegangenen Periode auf. Zusätzlich unterstützt wird die Nanotechnologie auch durch eigenständige Programme einzelner Provinzregierungen.

Führende Behörden der Zentralregierung für die Forschungsförderung sind das „Ministry of Science and Technology“ (MOST), die „National Science Foundation of China“ (NSFC) und die „Chinese Academy of Sciences“ (CAS).

Das MOST fördert Grundlagen- und angewandte Forschung. Von Relevanz im Hinblick auf Kohlenstoff-Nanoröhren ist das grundlagenorientierte „Nanomaterials and Nanostructures“ Programm, das innerhalb des MOST 973 Programmes seit 1999 läuft, und in dem CNTs eines der wesentlichen zu untersuchenden Nanomaterialien sind. Innerhalb des eher anwendungsbezogenen MOST 863 Programmes „Nanomaterials and Microsystems“ (seit 2002) finden sich ebenfalls zwei Teilprojekte zu Kohlenstoffnanoröhren (siehe Tab. 6.1.6 im Anhang).

Die „Chinese Academy of Sciences“ (CAS) förderte in ihrem von 1999-2002 laufenden Programm „Basic and Applied Research of Nanoscience and Technology“ unter anderem vier CNT-Projekte, die sich mit der Herstellung, sowie der Anwendung von CNTs in Feldemittern und zur Gas-speicherung befassen.

Neben MOST und CAS fördert die NSFC eine große Anzahl grundlagenorientierter „Nanoscience and -technology“ Projekte. Die NSFC teilt ihre Förderung in „General Programs“ und „Key Programs“ ein, wobei die kleineren „General Programs Projekte“ über drei Jahre jeweils mit etwa 20.000 EUR-30.000 EUR gefördert werden, während die größeren „Key Programs Projekte“ mit etwa 200.000 EUR über 3-4 Jahre gefördert werden. Unter den 2003-2005 gestarteten „General Programs Projekten“ finden sich 102 Vorhaben mit Bezug zu Kohlenstoffnanoröhren. Die Gesamtförderung beträgt ca 1,1 Mio EUR und macht damit mehr als ein

Viertel des Gesamtbudgets der Nanotech Projekte unter den „General Programs“ aus. Unter den „Key Programs Projekten“ finden sich vier CNT-Projekte mit einem Gesamtvolumen von ca 720.000 EUR.

In Hongkong gab es 2003-2005 ein von der „Innovation Technology Commission“ (ITC) gefördertes CNT Projekt mit einem Fördervolumen von ca 1,2 Mio EUR.

4.2.6 Taiwan und Korea

Detail-Informationen zu in Taiwan und Korea geförderten CNT-Projekten wurden nicht ermittelt, jedoch kann in beiden Ländern ein verstärktes Engagement in Bezug auf die Entwicklung von CNT-basierten Feldemissions-Displays beobachtet werden.

Für Taiwan ist hier exemplarisch die „Electronics Research and Service Organization“ (ERSO) des „Industrial Technology Research Institute“ (ITRI) zu nennen, die 2000 ein CNT-FED Projekt gestartet hat und derzeit, einen 20 inch CNT-FED-Prototypen für den Einsatz als Hintergrundbeleuchtung für LCD-Bildschirme entwickelt.

CNT-FEDs werden auch vom koreanische Unternehmen Samsung (Samsung Group, Samsung SDI, Samsung Advanced Institute of Technology) entwickelt. Das „Advanced Display Research Center“ der Kyung Hee University arbeitet an der Optimierung des Herstellungsprozesses. Auch das „Microsystem Research Center“ des „Korea Institute of Science and Technology“ (KIST) entwickelt in Zusammenarbeit mit Iljin Nanotech und der Seoul University optimierte Herstellungsverfahren.

4.2.7 Großbritannien

Eine vollständige Zusammenstellung von speziellen CNT-Förderprojekten für Großbritannien wurde nicht vorgenommen. Die Forschung auf diesem Gebiet ist in Großbritannien überwiegend in größere Nanotechnologieprogramme eingebettet. Ende 2004 wurden vom Department of Trade and Industry Nanotechnologie-Projekte mit einem Volumen von ~22 Mio EUR gestartet. Schwerpunkte der CNT-Forschung zeichnen sich für Nanoelektronik und Nano-Komposite ab.

Zwei spezielle CNT-Projekte seien exemplarisch genannt:

- Nanoelectronics Production: Technology for Wafer Scale Carbon Nanotubes and Nanowires (Kosten: ~2 Mio EUR; Förderung 50 %; Zuwendungsempfänger: Thomas Swan Nano Instruments, Swainby)
- Nanotube Fibres (Kosten: ~4,3 Mio EUR; Förderung 50 %; Zuwendungsempfänger: Thomas Swan & Co ltd, Crookhall)

Weiterhin rückt auch der Aspekt der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes verstärkt in den Vordergrund. So wurde 2007 die Initiative „Sa-

feNano“ gegründet, die einen Informationsdatenbank über das Gefährdungspotenzial von Nanomaterialien erarbeitet. Die Initiative wird seitens des „Technology Strategy Board“ der britischen Regierung mit etwa 450.000 € über drei Jahre gefördert [SafeNano, 2007].

4.2.8 Frankreich

Auch für Frankreich wurde im Rahmen dieser Studie keine detaillierte Förderrecherche durchgeführt. Zu erwähnen ist jedoch das F&E-Programm GENESIS, das sich mit einem Fördervolumen von 46 Mio. € , einem Gesamtumfang von 107 Mio. € und einer Laufzeit von fünf Jahren auf die Entwicklung von Nanomaterialien fokussiert [OSEO, 2008]. Das Programm ist seit 2007 in Kraft. Im Mittelpunkt steht die Entwicklung neuer Werkstoffe auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren und Copolymeren mit dem Ziel verbesserte oder neuartige Materialeigenschaften zu erreichen. Das Programm umfasst 17 Partner und wird von der Arke- ma Gruppe koordiniert. Es teilt sich in die sechs Anwendungsschwerpunkte Fahrzeugkomponenten, Energiespeicherung, Kabel, Komposite, leitfähige Tinten und Umwelt auf.

F&E-Programm „GENESIS“ zur Förderung der Entwicklung von Nanomaterialien

4.2.9 Vergleich der Fördersituation

Abb. 4.2-1 zeigt die durchschnittlichen jährlichen Fördersummen, die für die verschiedenen Länder und die EU ermittelt wurden. Die Zeiträume erfassen die Fördersituation seit 1999 und sind bei aktuell laufenden Projekten bis zu deren Ablauf, d. h. zum Teil bis nach 2012 extrapoliert.

Deutschland (ohne DFG)	~3,7 Mio EUR
EU	~14,6 Mio EUR
USA (ohne DoD)	~24 Mio EUR
Japan	~15 Mio EUR
VR China/Hongkong (ohne CAS)	~1,8 Mio EUR

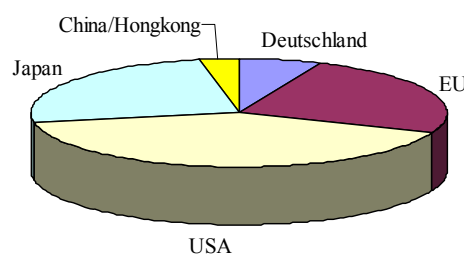


Abb. 4.2-1: Links: Durchschnittliche jährliche Förderung seit 1999. Rechts:Förderung im Vergleich.

Dabei ist zu beachten, dass diese Zahlen nur Richtwerte für die Fördersummen darstellen, da für einige aktuelle Projekte insbesondere in den USA keine Fördersummen bekanntgegeben sind, und einzelne für F&E-Förderung zuständige Behörden grundsätzlich keine Angaben zu Fördersummen machen. Letzteres gilt in Deutschland für die DFG, in China für

Vergleich der Förderung

die „Chinese Academy of Science“ (CAS) und für das Verteidigungsministerium (DoD) in den USA. Ebenso sind Förderungen regionaler Körperschaften, Provinzen, Bundesstaaten etc. nicht berücksichtigt. Mithin können Abb. 4.2-1 dargestellten Abschätzungen für diese Länder nur als untere Grenzwerte angesehen werden. Dennoch geben die Zahlen die Möglichkeit der Einschätzung der Relation öffentlicher CNT-Förderung. So ist im Mittel der letzten zehn Jahre etwa für Deutschland ein im Vergleich zu den USA und Japan deutlich geringerer Umfang der F&E Aktivitäten zum Thema Kohlenstoff-Nanoröhren festzustellen. Dem wurde jedoch nun mit der Innovationallianz aktiv begegnet.

In Abb. 4.2-2 ist die Verteilung der Fördersummen auf verschiedene Themenschwerpunkte dargestellt. Die einzelnen Förderprojekte wurden den folgenden Themenschwerpunkten zugeordnet:

- Nanoelektronik
- Technische Sensoren
- Bio-(Sensoren)
- Nanokomposite
- Feldemitter
- Herstellung
- Gasspeicher
- Energiespeicher und elektrochemische Anwendungen
- andere.

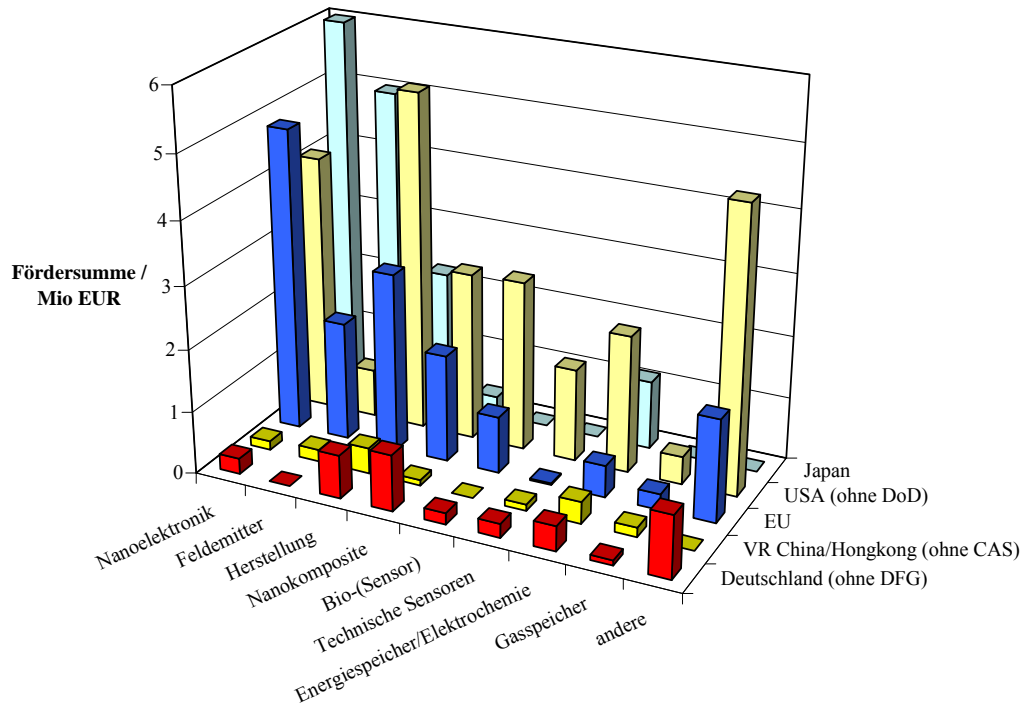


Abb. 4.2-2: CNT-Förderung nach Themenschwerpunkten. Angegeben ist die durchschnittliche jährliche Fördersumme seit 1999.

In der EU, USA und Japan liegt jeweils ein Förderschwerpunkt im Bereich der Nanoelektronik. Ein weiterer Schwerpunkt, der sich sehr deutlich in den USA, aber auch in der EU und in Deutschland, abzeichnet, liegt auf dem Gebiet der CNT-basierten Komposit-Materialien. Auch die Optimierung der Herstellungsverfahren spielt eine große Rolle. Die Nutzung der Feldemissionseigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren z.B. für die Display-Entwicklung spielt vor allem in Japan, Taiwan und Korea eine herausragende Rolle. Auch innerhalb der EU sind einige Aktivitäten zum Thema Feldemissions-Displays zu beobachten. Innerhalb dieser Projekte sind französische Organisationen und Unternehmen stark vertreten. Der Fokus chinesischer Forschungsaktivitäten liegt dagegen derzeit auf der Erforschung effizienter Herstellungsverfahren, sowie der Nutzung von Kohlenstoffnanoröhren für elektrochemische Anwendungen.

Förderschwerpunkte

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Seit ihrer Entdeckung 1991 werden Kohlenstoff-Nanoröhren intensiv erforscht. Aufgrund ihrer herausragenden mechanischen, elektrischen, thermischen und chemischen Eigenschaften gelten sie als vielversprechendes Material der Nanotechnologie mit einem breiten Anwendungspotenzial. Trotz eines weltweit intensiven wissenschaftlichen Engagements haben bislang jedoch nur wenige CNT-basierte Produkte das Stadium der Kommerzialisierung erreicht und der größte Teil potenzieller Anwendungen befindet sich derzeit noch im Bereich zwischen Grundlagenforschung, Labormustern und Prototypen. Dabei stellt sich die Situation für die verschiedenen Anwendungsfelder sehr unterschiedlich dar.

Am weitesten fortgeschritten ist die Kommerzialisierung im Bereich der Polymerkomposite. Hier können die zeitlich naheliegendsten kommerziellen Verwendungen mit dem höchsten unmittelbaren Marktpotenzial insbesondere auch für Deutschland gesehen werden. Erste Produkte beispielsweise aus dem Sportartikelbereich werden bereits seit einiger Zeit vermarktet. Allerdings sind diese derzeit noch zu teuer, um im Massenmarkt erfolgreich etwa mit kohlefaserverstärkten Verbundstoffen konkurrieren zu können. Mit dem zu erwartenden weiter sinkenden Preis für CNT-Rohmaterial und CNT-basierte Komposite wird sich in diesem Bereich jedoch ein erhebliches Potenzial eröffnen. Ein großes Potenzial kann neben den mechanisch verstärkten Verbundstoffen insbesondere auch im Bereich elektrisch und thermisch leitfähiger Polymerkomposite gesehen werden.

Kompositmaterialien

Erste kommerzielle Verwendungen zeichnen sich derzeit auch im Bereich elektrochemischer Applikationen ab. Hier werden Kohlenstoff-Nanoröhren vermehrt als Elektrodenmaterialien für Batterien, Superkondensatoren und Brennstoffzellen eingesetzt. Aufgrund der sich abzeichnenden wachsenden Bedeutung der Batterie- und Brennstoffzellentechnologie und dem steigenden Bedarf nach effizienten Energiespeichern im Kleingerätebereich, aber auch im Automobilbau und der Antriebstechnologie kommt neuen Elektrodenmaterialien hier eine entscheidende Rolle zu.

Elektrochemische Anwendungen

Nicht erfüllt haben sich ursprüngliche Erwartungen bezüglich der Wasserstoff-Speicherkapazität von Kohlenstoff-Nanoröhren. Die vom amerikanischen Energieministerium definierte Wirtschaftlichkeitsschwelle für Speicherwerte von 6,5 Gewichtsprozent konnte trotz intensiver Forschung bislang nicht erreicht werden. Insgesamt haben die Aktivitäten auf dem Gebiet der CNT-Wasserstoffspeicherung zuletzt deutlich abgenommen und der Einsatz von CNTs in kommerziellen Wasserstoffspeichern erscheint mittelfristig als unwahrscheinlich.

Wasserstoffspeicherung

Displays

Im fortgeschrittenen Prototypenstadium befinden sich CNT-basierte Felddemissions-Displays. So wurde eine Markteinführung schon mehrfach angekündigt, aufgrund technischer Umsetzungsschwierigkeiten vor allem in der Massenfertigung jedoch immer wieder verschoben. Die Displays adressieren den schnell wachsenden Markt der Flachbildschirme, der mit einem derzeitigen weltweiten Volumen von ca 40 Mrd \$ noch vollständig von LCD- und Plasmadisplays dominiert wird. CNT-basierte Displays gelten als aussichtsreich, werden kommerziell jedoch in Konkurrenz zur etablierten LCD-Technologie stehen, die gerade in den letzten Jahren große technologische Fortschritte erzielte und mittlerweile eine dominante Marktposition einnehmen. Zudem befinden sich auch organische Displays (OLED) in einem für die Zukunft aussichtsreichen Entwicklungsstadium und sind bezüglich der CNT-Displays als Konkurrenztechnologie anzusehen. Für Deutschland kann im Bereich CNT-basierter Bildschirme keine wesentliche kommerzielle Relevanz gesehen werden, da die großen industriellen Produzenten ihre F&E-Abteilungen, sowie die Produktionslinien überwiegend in den USA und vor allem in Ostasien unterhalten.

Nanoelektronik

Aufgrund ihrer molekularen Dimension und ihrer elektrischen Eigenschaften gelten Nanoröhren als ideale Bausteine für die Nanoelektronik. In einer Vielzahl von Experimenten wurden Kohlenstoff-Nanoröhren als aktive elektronische Elemente wie Dioden und Transistoren, als passive Leiterbahnen oder auch als Datenspeichereinheiten demonstriert. Alle elektronischen Anwendungen dieser Art befinden sich jedoch derzeit noch in einem sehr frühen Forschungsstadium. Während die Funktionsfähigkeit einzelner Labormuster vielfach gezeigt wurde, ist eine Überführung in die industrielle Massenfertigung derzeit nicht absehbar. Die Hauptschwierigkeit besteht in der Herstellung sortenreiner, gleichförmiger Nanoröhren mit definierten Leitungseigenschaften, sowie deren massenproduktionstauglicher, gezielter Anordnung und Kontaktierung auf den Substraten. Entscheidend für Fortschritte in der CNT-Nanoelektronik ist die Weiterentwicklung mikrolithographischer Methoden und die Entwicklung gezielter Wachstumsprozesse von SWNTs auf Si-Substraten. Eine vollständige Ablösung etwa der Silizium-basierten Elektronik durch CNT-Technologien ist aufgrund der genannten Schwierigkeiten, sowie aufgrund des profunden Etablierungsgrades und der vielfältigen Möglichkeiten des Siliziums derzeit nicht absehbar.

Sensorik

Als vielversprechend gelten sensorische Anwendungen von Kohlenstoff-Nanoröhren. Hier wurden Applikationen als Wärme- und Gassensoren, sowie als chemische und Biosensoren erfolgreich demonstriert. Bislang wurden jedoch nur Labormuster entwickelt. Eine breitere kommerzielle Umsetzung erfordert die Verwendung gleichförmiger CNTs, sowie deren exakte Anordnung und elektrische Kontaktierung. Die derzeitigen Hürden auf dem Gebiet CNT-basierter Sensorik sind mithin die Gleichen wie im Bereich der Nanoelektronik.

Großes Interesse haben biomedizinische Anwendungen von Kohlenstoff-Nanoröhren bewirkt. So wurden CNTs beispielsweise als molekulare Transportsysteme für Gene, Proteine und pharmakologische Wirkstoffe („Drug-Delivery“) demonstriert. Weitere Anwendungsfelder könnten sich auch als Implantatwerkstoffe oder als Aufreinigungsmembranen ergeben. Gegenwärtig befindet sich der Großteil der möglichen Anwendungen noch in einem frühen Grundlagenstadium, und bis zum ausgereiften medizinisch-therapeutischen Einsatz sind noch viele molekularbiologische und technologische Schwierigkeiten zu überwinden. Dennoch kann sich für Deutschland aufgrund seiner bedeutenden Stellung im Bereich der Medizintechnik und der medizinischen Forschung ein beachtliches wissenschaftliches und kommerzielles Potenzial für die Zukunft ergeben.

Biomedizinische
Anwendungen

Von entscheidender Bedeutung für die Verwendung CNT-basierter Materialien insbesondere auch auf biomedizinischem Gebiet ist die Frage der Biokompatibilität bzw. Toxizität. In den vergangenen Jahren wurden erste systematische Untersuchungen zur Bioverträglichkeit von Kohlenstoff-Nanomaterialien durchgeführt, die jedoch bislang noch keine eindeutigen und ausreichenden Aussagen erlauben. Prinzipiell kann eine lungengefährdende Wirkung freier Kohlenstoff-Nanoröhren angenommen werden, die in ihrem Gefährdungspotenzial zwischen anderen Kohlenstoffmaterialien wie Kohlenstaub, Ruß oder Fullerenen und dem gefährlicheren Asbest anzusiedeln ist. Daneben lassen sich aus zellbiologischen Untersuchungen zytotoxische Wirkungen von Kohlenstoff-Nanoröhren ableiten. Offen ist hier jedoch noch die Frage, inwieweit die gefährdende Wirkung den Nanoröhren selbst oder in ihnen enthaltenen Verunreinigungen oder faserartigen Agglomerationen zuzuschreiben ist. Für Endverbraucher von CNT-Produkten können Gefahren derzeit ausgeschlossen werden. Für Personen, die im Umfeld von CNT-Produktionsanlagen arbeiten, ist das Gefährdungspotenzial ähnlich einzuschätzen wie bei der Herstellung von Lacken und Lösungsmitteln oder dem Kontakt mit Stäuben und Abgasen. Erforderliche Sicherheitsvorkehrungen sind vergleichbar zu denen, die für den Umgang mit anderen potenziell gefährdenden Stoffen gelten,

Biokompatibilität

Kommerzielle Umsetzung und wirtschaftliches Potenzial CNT-basierter Anwendungen zeigen sich für die verschiedenen Anwendungsfelder sehr unterschiedlich. Insgesamt besteht auf allen Gebieten noch erheblicher weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf. Die wesentlichen Hürden für weitreichendere Applikationen bestehen derzeit hauptsächlich in mangelnder Reinheit und Homogenität, sowie mangelnder Produktions-Reproduzierbarkeit des hergestellten Rohmaterials. Die Entwicklung weiterer geeigneter Charakterisierungsverfahren und Qualitätskontrollen erscheint dringend erforderlich. Zudem fehlen geeignete, massenproduktionsstaugliche Anordnungs-, Auftrags- und Kontaktierungsverfahren speziell im Bereich der Nanoelektronik. Weitere Schwierigkeiten beste-

Bestehende Hürden

hen in der Dispergierung von CNTs beispielsweise in Kompositwerkstoffen oder auch in der Displaytechnologie.

F&E-Situation in
Deutschland

Übereinstimmend wird die Qualität der CNT-Forschung in Deutschland als gut klassifiziert. Die Forschung im Bereich der Kohlenstoff-Nanoröhren ist jedoch bislang stark auf die USA und Japan konzentriert. Deutschland nahm in den zurückliegenden Jahren im Umfang eine vergleichsweise weit schwächere Position ein. So sind einige der bedeutendsten Forschungsgruppen in den USA, vom personellen Umfang größer als alle mit Kohlenstoff-Nanoröhren befassten Arbeitsgruppen in Deutschland zusammen. Dem wird seitens des Bundesministeriums für Bildung und Forschung mit der „Innovationsallianz CNT“ derzeit aktiv begegnet. Zahlreiche der genannten Hürden werden durch Forschungsprojekte im Rahmen der Innovationsallianz adressiert, so dass in den kommenden Jahren mit signifikanten Fortschritten sowie einem Ausbau der Patentsituation zu rechnen ist.

6 ANHANG

6.1 Forschungsförderung

6.1.1 Deutschland:

BMBF:

Tab. 6.1.1: BMBF Projekte mit Bezug zu Kohlenstoff-Nanoröhren, die in der BMBF-Förderdatenbank aufgeführt sind.

Zuwendungsempfänger / Auftragnehmer	Thema	Laufzeit	Referat	Förder-sum-me/€
Future Carbon GmbH, Bayer MaterialScience AG, Bayer Technology Services GmbH, TU Ilmenau, Univ. Erlangen, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung e.V., TU Clausthal, H.C. Starck GmbH, Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (IWS), Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, Univ. Bochum	Verbundprojekt: Entwicklung und Scale-up einer kostengünstigen Produktionstechnologie zur Herstellung von Carbon Nanotubes - (CarboScale)	2008-2012	511	8179753
Univ. Erlangen, Future Carbon GmbH, Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (IWS), Georg-Simon-Ohm-Hochschule für angewandte Wissenschaften - Fachhochschule Nürnberg	Verbundprojekt: CNT Modifizierung und Funktionalisierung - (CarboFunk)	2008-2012	511	1901347
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Univ. Erlangen, Siemens AG, BYK-Chemie GmbH, Bayer MaterialScience AG, EXAKT Apparatebau GmbH & Co. KG, TU Hamburg-Harburg, Evonik Degussa GmbH, Zentrum für Brennstoffzellen-Technik gGmbH, Future Carbon GmbH, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Institut für Verbundwerkstoffe GmbH	Verbundprojekt: Dispergierung und Konfektionierung - (CarboDis)	2008-2012	511	3883111
Bayer Technology Services GmbH, RWTH Aachen, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)	Verbundprojekt: Sicherheit, Gesundheit und Qualität im Umgang mit CNT - (CarboSafe)	2008-2012	511	1167333

F&E-Förderung
Deutschland
BMBF

F&E-Förderung
Deutschland
BMBF

Forschungszentrum Jülich GmbH, Bayer MaterialScience AG, Bayer Technology Services GmbH, EVT Gesellschaft für Energieverfahrenstechnik mbH, SGL Technologies GmbH	Verbundprojekt: Innovationsallianz CNT: Optimierung von Brennstoffzellenelektroden und Elektrolysenkathoden durch Integration von Carbon Nanotubes - (CarboFuel)	2008-2011	511	1793988
Bayer MaterialScience AG, Q-Cells AG, TU Chemnitz	Verbundprojekt: CNT Dispersionen für druckbare elektrische und elektronische Bauteile - (CarboInk)	2008-2011	511	1449594
Bayer Technology Services GmbH, GKSS - Forschungszentrum Geesthacht GmbH, RWTH Aachen, Siemens AG	Verbundprojekt: Membrane zur Wasserentsalzung und zur Gasseparation - (CarboMembran)	2008-2011	511	1728572
Univ. Hamburg, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, univ. Oldenburg, Centrum für Angewandte Nanotechnologie (CAN) GmbH	Verbundprojekt: Hybrid-Solarzellen auf der Basis funktionalisierter Nanostrukturen und leitfähiger Polymere (SONAPOLY)	2008-2011	715	1939080
Audi AG, NTP GmbH, KS Kolbenschmidt GmbH, TRW Automotive Safety Systems GmbH, Fraunhofer-Technologie-Entwicklungsgruppe (TEG), Aluminium Rheinfelden GmbH, SINEUROP Nanotech GmbH, TiJet Medizintechnik GmbH	Verbundprojekt: Carbon Nanotubes in Magnesium, Aluminium und Titan - (CaNaMAT)	2008-2011	511	1381104
FU Berlin	ForMaT: Kühllösungen auf der Basis von Kohlenstoffnanoröhren	2008	114	99982
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung	Funktionalisierte Nanoröhren und Nanodrähte für die (Bio)chemische Analytik und medizinische Diagnostik (nanocamedi)	2007-2012	511	1656719
Evonik Degussa GmbH, Universität Halle/S	Verbundprojekt: Entwicklung polymerer Nanokomposite mit gleichzeitig verbesserten mechanischen und elektrischen Eigenschaften (COMPOMEL)	2007-2010	512	339895

Bayer MaterialScience AG	Verbundprojekt: Direktprozess zur Herstellung von Nanosuspensionen und Zudosierung in thermoplastische Matrices zur Herstellung von Nanocomposites (NANODIREKT)	2007-2010	512	160188
Bayer MaterialScience AG, Bayer Technology Services GmbH, Siemens AG, Copeiron Werner & Pfeleiderer GmbH & Co. KG, Deutsches Kunststoff-Institut Darmstadt, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Technische Universität Darmstadt	Verbundprojekt: Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymer-Composites durch Modellierung und Simulation des Perkolationsnetzwerks beim Verarbeitungsprozess - CarboNET	2007-2009	511	2181732
Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB)	Verbundprojekt: Neue Plasmaverfahren bei mittleren Drücken zur Polymeroberflächenfunktionalisierung (Plasmit)	2006-2009	513	525000
Future Carbon GmbH, Bayer MaterialScience AG, Frenzelit-Werke GmbH & Co. KG, Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB)	Verbundvorhaben: Toxikologische Bewertung und Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanomaterialien - TRACER	2006-2009	511	1558372
Forschungszentrum Karlsruhe, Evonik Degussa GmbH, BASF AG, Bayer MaterialScience AG, SusTech GmbH & Co. KG, Solvay GmbH, Universität Münster, Universität Bielefeld, Universität d. Saarlandes, Bergbau-Berufsgenossenschaft (BBG)	Verbundprojekt: NanoCare. Gesundheitsrelevante Aspekte synthetischer Nanopartikel	2006-2009	511	4246411
Technische Universität Darmstadt	Verbundprojekt: Hochgeordnete mikro-nano-integrierte Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) als chemische Sensoren - MINI-CNTs	2007-2008	514	145018
Universität Karlsruhe	Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren in Mikrostrukturen mit Potenzial für industrielle Anwendbarkeit - INNTKA	2007-2008	514	114111
Universität Oldenburg	Mikroroboterzelle zur automatisierten Handhabung und Montage von CNTs für die Integration von Mikro- und Nanoobjekten innerhalb eines Rasterelektronenmikroskops - NanoStore	2007-2008	514	344015

F&E-Förderung
Deutschland
BMBF

F&E-Förderung
Deutschland
BMBF

Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM)	Carbon Nano Tubes und CNT-basierte Komposite für eine zuverlässige Aufbau- und Verbindungstechnik - CNT-AVT	2007-2008	514	401600
Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)	Verbundprojekt: Nanoskalige Funktionsschichten zum Strom- und Wärmetransport in der Aufbau- und Verbindungstechnik - NAFU-AVT	2007-2008	514	69372
Universität Hamburg	Maßgeschneiderte multifunktionale Nanostäbe und Nanoröhren	2007-2008	511	285146
TU Dresden, Namos GmbH, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ	Verbundprojekt: Identifizierung und Bewertung von Gesundheits- und Umweltauswirkungen von technischen nanoskaligen Partikeln (INOS)	2006-2008	511	1097844
Fraunhofer-Technologie-Entwicklungsgruppe (TEG), Porzellanfabrik Hermsdorf GmbH, Kiener Maschinenbau GmbH	Verbundprojekt: Widerstandsheizelement aus High Temperature Ceramic Nanotube Verbundmaterialien (HiTeC-Nano)	2006-2008	511	555496
Technische Universität Ilmenau, SFC Smart Fuel Cell AG, TECNARO Gesellschaft zur industriellen Anwendung nachwachsender Rohstoffe mbH, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)	Verbundprojekt - Arbo-pyret: "Material- und Verfahrensanalyse zur Erzeugung von Kohlenstoffstrukturen in naturfasergefüllten Polymeren für den Einsatz in der Brennstoffzellentechnik	2005-2008	412	1048737
Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden	Verbundprojekt: Synthese, Reinigung und Funktionalisierung von Multi-walled Carbon Nanotubes für die Verwendung in thermoplastischen Nanocomposites	2005-2008	511	175242
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik	Multifunktionale Nanostäbe und Nanoröhren	2003-2008	511	1481325
Infineon Technologies AG - CPR NP	Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren in der Mikroelektronik - "INKONAMI"	2003-2006	526	1801000
Siemens AG, Technische Universität Dresden, Ruhr-Universität Bochum	Verbundprojekt: Selbst-Organisation von Kohlenstoff-Nanoröhren für die Nano- und Mikroelektronik - SONNE	2003-2006	511	1578000

Sony Deutschland GmbH, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Johannes Gutenberg-Universität Mainz	Verbundprojekt: Funktionale-Supramolekulare-Systeme aus Kohlenstoff-Nanoröhren und kolloidalen Nanokristallen als chemische Sensoren und optische Schalter	2000-2003	511	582148
Universität Karlsruhe, MPI für Metallforschung, MPI für Festkörperforschung, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)	Verbundprojekt: H2-Carbonspeicher	1999-2001	513	983726

F&E-Förderung
Deutschland
BMBF

DFG:

F&E-Förderung
Deutschland
DFG

Tab. 6.1.2: DFG Projekte mit Bezug zu Kohlenstoff-Nanoröhren, die in der GEPRIS-Datenbank aufgeführt sind. (Die DFG erteilt keine Angaben zur Förder-summe!)		
Antragsteller /Sprecher	Thema	Laufzeit
SFB 428: Strukturierte makromolekulare Netzwerksysteme		
Christian Friedrich (Univ. Freiburg)	Mikadonetze auf der Basis von Kohlenstoffnanoröhren	2006-2008
SFB 689: Spinphänomene in reduzierten Dimensionen		
Josef Zweck, Christoph Strunk (Univ. Regensburg)	Spinabhängiger Transport durch einzelne Kohlenstoff-Nanoröhren	Seit 2006
Gianaurelio Cuniberti, Milena Grifoni (Univ. Regensburg)	Theoretical Investigation of Spin Dependent Transport through Carbon Nanotubes	Seit 2006
Dieter Weiss (Univ. Regensburg)	Spinphänomene in reduzierten Dimensionen	Seit 2006
SPP 1121: Org. Feldeffekt-Transistoren: strukturelle u. dynamische Eigensch.		
Marko Klaus Burghard, Klaus Kern (MPI f. Festkörperforschung, Stuttgart)	Aufbau und Charakterisierung von Feldeffekt-Transistoren aus chemisch modifizierten Kohlenstoff-Nanoröhren	2001-2007
SPP 1155: Molekulare Modellierung und Simulation in der Verfahrenstechnik		
Frerich Keil (TU Hamburg-Harburg), Berend Smit (Univ. Amsterdam)	Entwicklung von Methoden zur Simulation von langsamer Multikomponenten-Diffusion technisch relevanter Moleküle in mikroporösen Festkörpern - Zeolithe und Kohlenstoff-Nanoröhren als Beispiel	2003-2007
SPP 1165: Nanodrähte u. Nanoröhren: von kontrollierter Synthese zur Funktion		
Margit Zacharias (Univ. Freiburg)	Zentralprojekt: Koordination des DFG-Schwerpunktes "Nanodrähte und Nanoröhren"	Seit 2004
Margit Zacharias (Univ. Freiburg)	Nanodrähte und Nanoröhren: von kontrollierter Synthese zur Funktion	Seit 2004
Armin Götzhäuser, André Beyer (Univ. Bielefeld)	Characterization of nanowires and nanotubes with the low energy electron point source (LEEPS) microscope	Seit 2004
Andreas Greiner, Joachim H. Wendorff, Bruno Eckhardt (Univ. Marburg), Ralf Boris Wehrspohn (Univ. Wittenberg)	Gradient nanowires and nanotubes: Preparation characterization and novel functionalities	Seit 2004
Rainer Adelung, Franz Faupel (Univ. Kiel)	Thin film fracture based fabrication of nanowires and tubes in device geometry	Seit 2004
P. Schmuki	Superlattice structures and Nb-doping in self-organized TiO ₂ nanotube layers: Controlled growth and electronic properties	laufend
Michael Griebel (Univ. Bonn)	Multiskalen QM/MM-Simulationen von Wachstumsprozessen und Materialeigenschaften anorganischer Nanoröhren und Nanoröhren-Verbundstoffen	2004-2008

Rolf J. Haug, Michael Wark (Univ. Hannover)	Template based fabrication and electrical conductivity of metal doped oxide nanotubes and thin metal nanowires	bis 2008
SPP 1181: Nanoskalige anorganische Materialien durch molekulares Design: Neue Werkstoffe für zukunftsweisende Technologien		
Joachim Bill (Univ. Stuttgart), Marko Klaus Burghard (MPI f. Festkörperforschung, Stuttgart))	Synthesis and property characterization of precursor-derived ceramics reinforced by functionalized single-wall carbon nanotubes	bis 2008
SPP 1182: Nachhaltiges Bauen mit Ultra-Hochfestem Beton (UHPC)		
Reinhard Trettin (Univ. Siegen)	Beeinflussung des Mikro- und Nanogefüges von Ultra-Hochfestem Beton durch kombinierten Einsatz kohlenstoffbasierter Nanoröhren und pyrogener Kieselsäure	laufend
SPP 1243: Quantum transport at the molecular scale		
Alexander Walter Holleitner, Friedrich Simmel (LMU München)	Molecular Circuits for Optoelectronics utilizing Carbon Nanotubes	laufend
Alexander Walter Holleitner (TU München)	Molecular Circuits for Optoelectronics utilizing Carbon Nanotubes	laufend
SPP 1369: Polymer-Festkörper-Kontakte: Grenzflächen und Interphasen		
Jörg J. Schneider, Barbara Droschel, Bernd Stühn (TU Darmstadt)	Probing the Polymer/Solid Interface and Interphase in Mesostructured 2D-Carbon Nanotube/Polymer Composites: A Combined Study of Experiment and Theory.	laufend
FOR 522: Architektur von nano- und mikrodimensionalen Strukturelementen		
Volker Gottschalch (Univ. Leipzig)	A III B V-Nanodrähte und -Nanorollen	Seit 2003
FOR 702: Maschinen-, Werkzeug- und Prozessentwicklung für neue Verfahren zur Herstellung von Mikrobautteilen über flüssige Phasen		
Volker Piotter (gemeinsam mit Robert Ruprecht) (FZ Karlsruhe)	2K-Mikrospritzgießen partiell leitfähiger Kunststoffformen zur gerichteten Abscheidung aus wässrigen Elektrolyten	laufend
FOR 912: Coherence and relaxation properties of electron spins		
K. M. Indlekofer, S. Blügel (FZ Jülich)	Coherent few-electron spin-states in carbon nanotubes from ab initio	laufend
T. Pichler (Universität Wien), C. Meyer (FZ Jülich)	Spin interactions in filled carbon nanotubes	laufend
DFG-Forschungszentrum FZT 47: Funktionelle Nanostrukturen		
Professor Dr. Martin Wegener (Forschungszentrum Karlsruhe)	Funktionelle Nanostrukturen: Composite nanocrystalline materials via nanopore filling and filling of open-ended single-walled carbon nanotubes	seit 2001
Einzelförderungen und Förderungen im Rahmen des Emmy Noether-Programm		
Florian Banhart (Univ. Straßburg)	Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Kompressionszellen zur Untersuchung der plastischen Verformung einzelner Nanokristalle	laufend
Sergej Fatikow (Univ. oldenburg)	Development of a Nanohandling Desktop Station for Nanocharacterization of CNTs and biological cells by a piezoresistive AFM Probe (NaDeSta)	laufend

F&E-Förderung
Deutschland
DFG

Thomas Mühl, Albrecht Leonhardt, Bernd Büchner (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW))	Ferromagnetisch gefüllte Kohlenstoff-Nanoröhren als Sonden für die Magnetkraftmikroskopie.	bis 2008
A. Hartschuh (LMU München)	Exciton dynamics and energies in single carbon nanotubes	laufend
Klaus-Michael Jüttner, Roland Dittmeyer (DECHEMA, Frankfurt/M)	Kohlenstoff-Nanoröhren als Katalysatorträger für die DMFC-Anode	laufend
B. Trauzettel (Universität Würzburg)	Transporttheorie funktionaler Nanostrukturen in Graphen und Nanotubes	laufend
Oliver Jost, Annick Loiseau, Sandro Santucci, Ammar Hideur (Fraunhofer-Inst. f. Werkstoff- und Strahltechnik (IWS), Dresden)	ERA NANOSCI: Sort Single Single-wall-nanotubes of Specific Sizes	laufend
Lothar Dunsch, Martin Kalbác (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW))	Die elektronische Wechselwirkung von SWCNT und leitfähigen Polymeren in Nanoröhren-Polymer-Kompositen	laufend
W. Bauhofer (TU Hamburg-Harburg)	Kinetik der scherinduzierten und elektrisch induzierten Perkolation in Carbon Nanotubes gefüllten Kunststoffen	laufend
Alfred Leipertz, Nadejda Popovska (Univ. Erlangen-Nürnberg)	Neuantrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe zur lokalen Analyse des katalytischen Wachstumsprozesses von Kohlenstoff-Nanoröhren	laufend
Karl Schulte, Zbginiew Roslaniec (TU Hamburg-Harburg)	Herstellung und Charakterisierung von Nanocomposites aus thermoplastischen Elastomeren und funktionalisierten Kohlenstoff Nanotubes mittels in situ Polykondensationsreaktion.	laufend
Karl Schulte (TU Hamburg-Harburg), Alois K. Schlarb (Institut für Verbundwerkstoffe (IVW))	Zum tribologischen Verhalten neuartiger, funktionalisierter "Epoxy-Carbon-Nanotube-Composites"	laufend
Thomas Pichler (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW))	Systematic study on the influence of chemical reactions towards understanding root growth of single wall carbon nanotubes	laufend
M. Mertig (TU Dresden)	Materials World Network: Self-Assembled DNA Nanotubes: Biomimetic Design, Controlled Surface Alignment and Templated Nanowire Formation	laufend
Jens Ebbecke, Achim Wixforth (Univ. Augsburg)	Quantisierter Ladungstransport mittels akustischer Oberflächenwellen in Kohlenstoff-Nanoröhren	bis 2008

Achim Hartschuh (LMU München)	Nanoscale optical imaging of electronic and vibronic states in carbon nanotubes	bis 2008
Dietmar Koch (Univ. Bremen), Günter Motz (Univ, Bayreuth)	Entwicklung und Charakterisierung von C-Nanoröhrchen-verstärkten keramischen SiCN-Fasern	bis 2007
Norbert Jux, Dirk M. Guldi (Univ. Erlangen)	Electron Donor Acceptor Nanocomposites with High Mechanical Strength	bis 2007
Klaus-Peter Dinse (TU Darmstadt)	Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren durch Innendotierung mit paramagnetischen Spinsonden	bis 2007
Dirk Schawaller (Inst. f. Textilchemie und Chemiefasern, Denkendorf)	Entwicklung und Charakterisierung von C-Nanoröhrchen-verstärkten keramischen SiCN-Fasern	bis 2007
Christoph Hartnig, Wolfgang Schmickler (Zentr. f. Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Ulm)	Die elektrolytische Doppelschicht an Nanodrähten und in Nanoröhren	bis 2007
Thomas Pichler, Bernd Büchner (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW))	Field supported in-situ growth and transport properties of functionalised carbon nanotubes	bis 2007
Stefan Hecht (HU Berlin)	Synthesis of functional organic nanotubes as building blocks for bottom-up nanofabrication	2004-2006

F&E-Förderung
Deutschland
DFG

6.1.2 EU

F&E-Förderung
EU

Tab. 6.1.3: EU geförderte Projekte der letzten Jahre zum Themenbereich Kohlenstoff-Nanoröhren, die im Informationssystem CORDIS aufgeführt sind.			
Zuwendungsempfänger / Auftragnehmer	Thema	Laufzeit	Förder-summe/€
CNRS (F)	Molecular spintronics using single-molecule magnets (MOLNANOSPIN)	2008-2013	2100000
Lancaster Univ. (UK)	Theoretical study of electronic transport in carbon nanostructures and molecular wires (NANOTRAN)	2008-2010	161792
Univ. Cambridge (UK),	Nanotube Based Polymer Optoelectronics (NANOPOTS)	2008-2013	1800000
u. a. Univ. degli Studi di Roma (I), CNRS (F), Thales (F)	Optically driven terahertz amplifiers (OPTHER)	2008-2011	2450000
Univ. Cambridge (UK), CEA (F), EPFL (CH), Intel Performance Learning Solutions (IRL)	Carbon nanotubes for interconnects and switches (VIACARBON)	2008-2010	2530000
u. a. Consorzio Sapienza Innovazione (I), Philips (NL), CNRS (F), TU Delft (NL), Smoltek AB (S)	Carbon nanotube technology for high-speed next-generation nano-Interconnects (CATHERINE)	2008-2010	2650000
u. a. Thales (F), CNRS (F), Fraunhofer Gesellschaft (D), Robert Bosch GmbH (D), IBM Research (CH)	Nano packaging technology for interconnect and heat dissipation (NANOPACK)	2007-2010	7400000
u. a. Univ. of London (UK), CNRS (F), Helmholtz Zentrum München (D), Nanocyl (B), UCB Pharma (B)	Monoclonal antibody-targeted carbon nanotubes against cancer (ANTICARB)	2008-2011	2970000
u. a. FUNDACION TEKNIKER (E), EADS (D), CNRS (F), FIAT (I), EMPA (CH), Leibniz Inst. f. Polymerforschung (D), ARKEMA (F)	Carbon nanotube confinement strategies to develop novel polymer matrix composites (POCO)	2008-2012	5520000
u. a. GKSS FZ Geesthacht (D), Future Carbon GmbH (D), Univ. Louvain (B), GMT Membrantechnik GmbH (D), Borsig Membrane technology (D)Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris (F)	High aspect ratio carbon-based nanocomposites (HARCANA)	2008-2012	5440000
u. a. Foundation for Research (GR), Leibniz-Institut f. Polymerforschung	High volume fraction nanocomposites incorporating modified carbon nanotube reinforcements (CNTCOMP)	2006-2010	733900

u. a. Centre de Recerca de Catalunya (E), Fricke und Mallah Microwave Technology (D), Covimag (F)	Development of <i>carbon nanotube</i> based protective coatings for anodes in electron tube devices (NANOTUBE)	2006-2009	805545
ETH Zürich (CH)	Quantum optics using nanostructures: from many-body physics to quantum information processing (QON)	2008-2013	2300000
FU Berlin (D)	Quantum optics in nanostructures (OPTNANO)	2008-2013	1100000
Univ. of Bath (UK)	Transport phenomena at the nanoscale (TPN)	2008-2012	100000
u. a. Consiglio Nazionale delle Ricerche (I), CNRS (F), Nanocyl (B), Bayerische Akademie der Wissenschaften (D), Philips Technologie GmbH (D)	Cavity-confined Luminescence for advanced photonic materials: A training action for young researchers (FINELUMEN)	2008-2012	3620000
u. a. Consiglio Nazionale delle Ricerche (I),	Advanced X-ray source based on field emitting Carbon Nanotubes cold cathode (AXIS)	2008-2010	1110000
u. a. Teknillinen Korkeakoulu (FIN), ARKEMA (F), Hewlett Packard (IRL), CNRS (F)	BNC TUBES - Novel, Heteroatomic Boron, Nitrogen and Carbon Nanotubes (BNC Tubes)	2007-2010	2500000
u. a. Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW) (D), TU Dresden (D), Univ. Twente (NL), Univ. Linz (A), Univ. Toulouse (F)	CARBIO - Multifunctional carbon nanotubes for biomedical applications	2006-2010	3050000
Univ. Erlangen (D), Univ. Manchester (UK), Nat Center for Scientific Research (GR)	TI- NANOTUBES - Preparation, Characterization and Application of Self-Organized Titanium Oxide - Nanotubes	2006-2009	1250000
u. a. Univ. de Namur (B), Vega Science (UK), CNRS (F) Sensotran (E)	NANO2HYBRIDS - Interface design of metal nanocluster-carbon nanotube hybrids via control of structural and chemical defects in a plasma discharge	2006-2009	1550000
u. a. Nat Center for Scientific Research (GR), SCATEC (N), Univ. Nottingham (UK)	HYCONES - Hydrogen storage in carbon cones	2006-2009	1550000
u. a. Varta Microbattery GmbH (D), TU Graz (A), Fraunhofer ISC (D)	NANOPOLIBAT - Nanotechnology for advanced rechargeable polymer lithium batteries	2006-2009	1790000
u. a. Teknillinen Korkeakoulu (FIN), Univ. Regensburg (D), Univ. Paris (F), CNRS (F), Univ. Copenhagen (DK)	CARDEQ - Carbon Nanotube Devices at the Quantum Limit	2006-2009	1950000

F&E-Förderung
EU

F&E-Förderung
EU

u. a. IMEC (B), Intel Ltd (IRL), Alchimer S. A. (F), Commissariat a l'Energie Atomique (CEA) (F),	CARBONCHIP - Carbon Nanotubes technology on Si IC's	2006-2009	3550000
u. a. Univ. Triest (I), Hebrew Univ. (IL), EPFL (CH), MCS GmbH (D), CNRS (F)	NEURONANO - Towards new generations of neuro-implantable devices: engineering NEURONs/carbon NANOTubes integrated functional units	2006-2009	1800000
u. a. EPFL (CH), CNRS (F), Univ. Göteborg	NANORF - Hybrid Carbon Nanotube - CMOS RF Micro-systems	2006-2008	3200000
Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW) (D)	COMTRANS - Combined resonance Raman and transport studies of functionalized carbon nanotubes	2006-2008	156496
Univ of Oxford (UK)	OXCNT - Fundamental studies and applications of filled single walled nanotubes	2006-2008	159613
WTC, Wicht Technologie Consulting (D), Sineurop GmbH (D), Univ. of Cambridge (UK)	ARCORC - Applied research roadmaps for Carbon Nanotubes - opportunities, requirements, challenges	2006-2007	240000
u. a. Chalex ResearchLtd (UK), VDI Technologiezentrum GmbH (D), TU München (D), Univ. Leuven (B), Forschungszentrum Karlsruhe (D), CMP Cientifica (E)	IMPART - Improving the understanding of the impact of nanoparticles on human health and the environment	2005-2008	700000
Consejo Superior deE investigaciones científicas (E)	TEPON - Thermal and Electronic Properties of Nanotubes (TEPON)	2006-2007	65800
Wicht Technologie Consulting (D), Univ. Cambridge (UK), Sineurop Nanotech GmbH (D)	ARCORC - Applied Research Roadmaps for Carbon Nanotubes - Opportunities, Requirements, Challenges	2006-2007	240000
Univ. of Warwick UK)	ECSWNT - Properties and Applications of Single Walled Carbon Nanotube Electrodes	2006-2007	158479
Univ. Triest (I)	SMARTNANOTUBES - Synthesis of smart materials: Functionalising nanotubes with molecular switches	2006-2007	40000
u. a. CNRS (F), Fraunhofer ISIT (D), Univ. Cambridge (UK), Thales (F)	CANDICE - Carbon Nanotube Devices for Integrated Circuit Engineering	2005-2008	1200000

u. a. ROXTEC INTERNATIONAL (S), Pionet (P), ABB Power (S), DKI Plast (DK)	EMISHIELD - A Novel Gasket and Seal System used for EMI Shielding Using Double Percolation of Carbon Nanotube Technology to Improve Safety, Profitability and Productivity for SMEs	2005-2007	444313
Univ of Helsinki (FIN)	HYS OF CNTS - High Yield Synthesis of Carbon Nanotubes	2005-2007	234370
Univ of Cambridge (UK)	ARCHITECHTUBE - Controlled carbon nanotubes assembly for nanoelectronics	2005-2007	159613
IMEC (B)	CANADEVICE - Development of IC devices based on carbon nanotubes and nanowires	2005-2007	80000
MPI f. Festkörperforschung (D)	SOLCANTA - Self-organized liquid crystals for carbon nanotube alignment	2005-2007	157064
International Cooperation	A Field Ionization Position Sensitive Detector for Neutral Molecular Beams (field ionization by a 2D-array of carbon nanotubes)	2005-2007	68500
International Cooperation	Polymer nanocomposites with the addition of functionalized carbon nanotubes	2005-2006	60000
FU Berlin (D)	TERAFILM - Time-resolved Terahertz investigation of semimetals, carbon-nanotubes and gas-sensing films	2005-2006	149155
u. a. Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) (I), TECHNION - Israel Institute of Technology (ISRAEL), Ingeniera e Industrias Bioenergeticas S.L. (E), Tecna di Dalla Bella Luigi (I), Konarka Austria GmbH (A), Max-Planck-Inst. f. Festkörperforschung Stuttgart (D), Sineurop Nanotech GmbH (D), Shanghai Yangtze Nanomaterials Co. LTD (CHINA)	Nanospark - Development of a new machinery for nanotubes mass production based on the channel Spark Ablation technique	seit 2005	860992
u. a. CRIF-Wallonie (B), Nanoscape AG (D), THALES (F), Max-Planck-Gesellschaft zur (D), Imperial College (UK), TU Darmstadt (D), Thomas Swan & Co Ltd, STMicroelectronics (I), Hitachi Europe Ltd	CANAPE - Carbon Nanotubes for Applications in Electronics, Catalysis, Composites and Nano-Biology	2004-2008	6400000

F&E-Förderung
EU

F&E-Förderung
EU

u. a. Fraunhofer (IGB) (D), Jozef Stefan Institute - Department of Complex Matter (SLO), Mitthogskolan - Dept. of Engineering, Physics, and Mathematics (S), Mo6 B.V (NL), Ntera Ltd. (IRL), Sensor Technology and Devices Ltd ,Northern Ireland (UK), Univ. of Cambridge (UK), The Queen's University of Belfast (UK), Toughglass Ltd. (UK)	DESYGN-IT - DEsign, Synthesis and Growth of Nanotubes for Industrial Technology	2004-2007	3000000
u. a. British Healthcare Trades Association (UK), Neue Materialien Würzburg GmbH (D), Bundesverband Medizintechnologie (D), Vistamed (IRL), Pera Ltd (UK), Nanocyl (B), SGT Spritzgießtechnik GmbH (D)	NANOMED - Development and demonstration of a carbon nanotube actuator for use in medical technology	2004-2007	1500000
u. a. TU Berlin (D), Plassys SA (F), Barco NV (B), aes Getters S.P.A. (I), Commissariat a l'Energie Atomique (CEA) (F), Centre Nationale de la Recherche Scientifique (CNRS), FHG (D), Interuniversitair Micro-Elektronica Centrum VZW (B),	NANOPAGE - Flexible Large Area Display using Nanotechnology Light Emitting Devices (based on CNT as cold electron sources.)	2004-2007	2240000
TU Delft (NL), Goeteborgs Univ. (S), Koebnhavns Univ. (DK)	CANEL - Carbon-based nanoelectromechanical devices	2004-2007	1800000
Sineurop Nanotech GmbH (D), Organic Spintronics SRL (I), Shanghai Yangtze Nanomaterials Co. LTD (CHINA), Shanghai Nanotechnology Promotion Center (CHINA), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) (I), AT & S Austria Technologie und Systemtechnik AG (A)	SPANG - Spark Ablation for Nanotube Growth	2004-2007	965000

6.1.3 USA:

Tab. 6.1.4: US Förderprojekte verschiedener Behörden zu Kohlenstoffnanoröhren. Fördersummen im Fiskaljahr 2006. (NSF: National Science Foundation; DoD: Department of Defense (DoD gibt keine Fördersummen bekannt!); DoE: Department of Energy; DHHS: Department of Health and Human Services)			
Zuwendungsempfänger / Auftragnehmer	Thema	Laufzeit	Förderung / US\$
DoD			
Air Force Research Lab	High Power Solid State Array Demo	1998-2020	keine Angabe
Wake Forest University, Winston-Salem, NC	(Agile Response Chameleon Coatings) Agile Responses Coatings	2005-2008	keine Angabe
DoE			
Duke University, Durham, NC	New Award for Growth of Uniform Carbon Nanotubes Using Molecular Clusters as Catalysts	2005-2010	10833
William Marsh Rice University, Houston, TX	Cloning Single Wall Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage-cloning Single Wall Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage	2005-2009	50000
Oklahoma University, Oklahoma City, OK	Controlling Structural Characteristics of Single-Walled Carbon Nanotubescontrolling Structural Characteristics of SWNT	2002-2008	42857
University of Rochester, Rochester, NY	Near Field Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubesnear Field Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes	2005-2008	487500
University of Oklahoma, Norman, OK	Center for Applications of Single Walled Carbon Nanotubes	2006-2008	keine Angabe
DHHS			
University of Texas, El Paso, TX	UTEP-UNM HSC Arch Program on Border asthma	2005-2010	170898
University of North Carolina, Chapel Hill, NC	Dynamic Micro-CT Using a Field Emission X-Ray Source	2004-2008	89560
Vanderbilt University School of Medicine, Nashville, TN	NIH-Designated Clinical Research; Mechanisms of Resistance to antiretroviral therapy and Treatment Strategies to Further Improve Chemotherapy Effectiveness	1993-2008	258947
Johns Hopkins University, Baltimore, MD	Plasma Membrane Nucleoside Transporters with CNT	2003-2008	135910
Sloan Kettering Institute For Cancer Rese, New York, NY	Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs)	2005-2008	12074

F&E-Förderung
USA

F&E-Förderung
USA
NSF

NSF			
University of Delaware, Newark, DE	Carbon Nanotube Based Photo-Mechanical Actuators	2006-2011	66667
Florida International University, Miami, FL	Near Net Shape Consolidation of Bulk Nanocomposites by Plasma Spray forming	2006-2011	keine Angabe
University of Illinois - Urbana-Champaign, Champaign, IL	Understanding and Exploiting the Surface Chemistry of Carbon Nanotubes: Optical Methods and Chemical Pathways for Manipulation, Control and assembly at the Nanoscale	2005-2010	keine Angabe
University of Dayton, Dayton, OH	Fabrication of Carbon Nanotube Based Dry Adhesive Surfaces Mimicking Gecko-Feet	2006-2010	200000
University of Texas, Richardson, TX	Hierarchical Nanomanufacturing of Carbon Nanotube Sheets and Yarns and their Applications for Active Nano-Materials Systems	2006-2010	200000
Lehigh University, Bethlehem, PA	Solution-Based Dispersion, Sorting, and Placement of Carbon Nanotubes	2006-2010	249992
University of Kentucky, Lexington, KY	Nanotube Based Nanofluidic Devices and Fundamental Fluid Studies at the Nanoscale Pi: Gogotsi, Yury institution: Drexel University This Proposal Was Received in Response to Nanoscale Science A	2006-2010	240000
University of Nevada, Reno, NV	Helical and Linear Graphitic Strips - Synthesis and Properties	2005-2010	75000
University of Connecticut, Storrs, CT	information-theoretic Foundation of Molecular Computing: Performance Limits and Design Optimization	2006-2009	68750
Arizona State University, Tempe, AZ	Dynamic Observation of Carbon Nanotube Growth on Isolated Catalyst Nanoparticles	2006-2009	74925
U of Arkansas, Fayetteville, AR	Acquisition of a Comprehensive Plasma Diagnostic System for Research and Education	2006-2009	64573
Yale University, New Haven, CT	Aggregation and Deposition Behavior of Carbon Nanotubes in Aquatic Environments	2006-2009	100000
Pa St U University Park, University Park, PA	Nano-Mechanics of Carbon Nanotube-Polymer interfaces	2006-2009	50000
University of Cincinnati, Cincinnati, OH	Mechanics of Damping in Nanostructured Materials	2006-2009	50000
U of Cal, Irvine, CA	Development of a Fabrication and Testing System of Magnetorheological Smart Nanocomposites	2006-2009	82289
Texas Engineering Experiment Station, College Station, TX	Thermo-Mechanically Enhanced interfaces	2006-2009	78003

University of Wisconsin, Milwaukee, WI	Nanoengineering Stable Carbon	2006-2009	98782
North Carolina State U, Raleigh, NC	Carrier Spin Dynamics and Device Applications in Carbon Nanotube	2006-2009	59995
U of Nebraska, Lincoln, NE	Self-integration of Carbon-Nanotube Sensors in Functional integrated Circuits	2006-2009	60000
Columbia University, New York, NY	Combined Optical, Electrical, Mechanical, and thermal Characterization of individual Nanotubes	2005-2009	260000
University of Wisconsin, Milwaukee, WI	Precisely Engineered, Scalable Carbon Nanotube Arrays and Nanotube-Polymer Nanowires for Wavelength-Tunable Ir Optical Detection and Sensing Applications	2006-2009	59926
Northeastern University, Boston, MA	the Center for High-Rate Nanomanufacturing	2004-2009	keine Angabe
University of Illinois - Urbana-Champaign, Champaign, IL	Chemically Tunable Nanoelectronic and Nanoelectromechanical Systems: Chemically Tunable Nanoelectronic and Nanoelectromechanical Systems	2005-2009	keine Angabe
California Inst of Tech, Pasadena, CA	Asynchronous Circuits and Systems for Nanoelectronics	2006-2009	275000
U of Arkansas, Fayetteville, AR	Multiscale Coarse-Grained Modeling with Experimental Verification of DNA-Carbon Nanotube Complexes	2006-2009	62493
Rensselaer Polytech Inst, Troy, NY	Advanced Nanostructured Damping Materials	2004-2009	66667
Nano-C, Westwood, MA	Commercial Combustion Synthesis of Homogeneous Lots of Carbon Nanotubes	2005-2009	keine Angabe
Columbia University, New York, NY	Mesoscopic thermal and thermoelectric Transport in Low Dimensional Materials	2004-2009	30000
University of Nebraska, Lincoln, NE	Self-Aligned Nanomanufacturing of Carbon Nanotubes for Nanoelectronics	2006-2009	43750
Vassar College, Dutchess County, NY	Ultrafast Optical Studies of Nanoscale Acoustic and thermal Transport	2006-2009	45000
Rensselaer Polytech Inst, Troy, NY	Towards Engineering thermal Transport in Nanostructured Based Devices	2004-2009	75236
University of Kentucky, Lexington, KY	Career: Aligned Carbon Nanotube Composite Array as Permeable Membrane for Selective Chemical Separations and Sensing	2004-2009	80536
University of Maine, Orono Town, ME	Computer Simulations of Confined Systems	2006-2009	75000
Portland State University, Portland, OR	A Novel Approach for Controlled Fabrication of Micro-Gated Carbon Nanotube Field Emitter Arrays and their Electrical Property Characterizations	2004-2009	26667

F&E-Förderung
USA
NSF

F&E-Förderung
USA
NSF

University of Delaware, Newark, DE	Reinforced Biopolymers for Nanocomposite Construction and Materials Science and Engineering Curriculum Development	2004-2009	29333
University of Illinois - Urbana-Champaign, Champaign, IL	Synthesis, Surface Functionalization and Charge Carrier injection in 1D Nanostructures	2004-2008	37418
U of Md College Park, College Park, MD	Lithography- Constrained analysis of Very Large Scale Carbon Nanotube and Graphene Strip Embedded CMOS Digital ICs	2006-2008	40164
U of Minnesota-Twin Cities, Minneapolis, MN	Institute for the theory of Advanced Materials in information Technology	2003-2008	300000
Tuskegee University, Tuskegee, AL	Enhancement of Research infrastructure in the Materials Science and Engineering Program at Tuskegee University	2006-2008	333333
VA Polytechnic Inst & St U, Blacksburg, VA	Cross-Media Environmental Transport, Transformation, and Fate of Manufactured Carbonaceous Nanomaterials	2005-2008	87500
Northwestern University, Evanston, IL	Interphase Design for Extraordinary Nanocomposites: Multiscale Modeling and Characterization	2004-2008	254000
Louisiana State University, Baton Rouge, LA	Design, assembly and Electrochemical Characterization of asymmetric Carbon Nanotube Supercapacitors	2005-2008	keine Angabe
University of Missouri, Rolla, MO	Nanostructured Electrodes for Micro Pem Fuel Cells	2005-2008	77532
University of Cincinnati, Cincinnati, OH	Telescoping Nanotube Arrays	2005-2008	keine Angabe
University of Michigan, Ann Arbor, MI	Carbon Nanotube-Based Wireless Sensors for Strain and Corrosion Monitoring of Structures	2005-2008	keine Angabe
Rensselaer Polytech Inst, Troy, NY	Miniaturized Chemical Sensors Featuring Electrical Breakdown Near Carbon Nanotube Tips	2004-2008	260000
University of California, Riverside, CA	High-Throughput Ab initio Modeling of Charge and Spin Transport for Bio-Molecular-Electronics and Spintronics	2005-2008	60000
Metamateria, Columbus, OH	Nanoparticulate Based Coating Approach for Making Thin Film Batteries	2006-2008	166667
University of California, Irvine, CA	Direct Electronic Sensing of Biomolecular Activity and Signaling: Direct Electronic Sensing of Biomolecular Activity and Signaling	2004-2008	46000
North Carolina State University, Raleigh, NC	Surfactant Self-assembly on Nano-Structured Surfaces: Multi-Scale Computational Prediction and Design	2004-2008	64815

Washington State University, Pullman, WA	Nanotube Based Structures for High Resolution Control of thermal Transport	2004-2008	keine Angabe
University of Illinois - Urbana-Champaign, Champaign, IL	Machinability of Carbon Nanotube Composites	2005-2008	keine Angabe
University of Illinois - Urbana-Champaign, Champaign, IL	Printed Semiconducting Carbon Nanotube Arrays for High Performance Flexible Plastic Electronic Systems	2004-2008	keine Angabe
Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA	Electronic Devices From Nano-Patterned Epitaxial Graphite	2004-2008	259998
PA St U University Park, State College, PA	thermo-Mechanical Effects on Electrical Transport in Carbon Nanotubes	2005-2008	keine Angabe
North Carolina Central University, Durham, NC	Atomically Doped Carbon Nanotubes for Advanced Optoelectronics	2006-2008	25000
University of Rochester, Rochester, NY	High Resolution Near-Field Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes	2005-2008	58750
Vanderbilt University, Nashville, TN	Pump-Probe Excitation Spectroscopy of Carbon Nanotubes	2006-2008	keine Angabe
Rensselaer Polytech Inst, Troy, NY	Creation and Characterization of Carbon Nanotube Foams and Related Materials	2004-2008	69912
Tuskegee University, Tuskegee, AL	Multiphase Functional Nanomaterials	2004-2008	65000
New York University, New York, NY	Revolutionary 3D Nanoarchitectures to Organize the assembly of Computing Elements nano: Emt: Revolutionary 3D Nanoarchitectures to Organize the assembly of Computing Elements	2005-2008	keine Angabe
Purdue University, West Lafayette, IN	Response of Aquatic and Terrestrial Microorganisms to Carbon-Based Manufactured Nanoparticles.	2004-2008	320000
New Mexico St University, University Park, NM	theoretical Characterization of interfacial Bonding in Self-assembled Carbon Nanotubes	2005-2008	keine Angabe
Univ. of Calif. Berkeley, Berkeley, CA	Structural and Electronic Characteristics of Nanoclusters with Catalytic Properties	2006-2008	20001
Duke University, Durham, NC	Local Probing of Electron-Electron interactions in Nanostructures	2003-2008	45000
University of New Mexico, Albuquerque, NM	Microgripper Laboratory Development Microgripper Laboratory Development	2006-2008	70620
Kansas State University, Manhattan, KS	Nanotubes: Synthesis and Applications	2006-2008	40000
University of Texas, Austin, TX	Thermal Transport and thermoelectric Measurements of Nanotransistors, Nanowires, and Superlattices	2003-2008	68795

F&E-Förderung
USA
NSF

F&E-Förderung
USA
NSF

Georgetown University, Washington, Dc, DC	Superconductor/Carbon- Nanotube Junctions and inter- faces	2003-2008	54855
University of Okla- homa, Norman, OK	Biosensors Based on Carbon Nanotube-Redox Polymer Com- posites	2006-2008	25808
University of Arizona, Tucson, AZ	Optically Transparent Gripper for Microassembly	2002-2008	43101
Florida International University, Miami, FL	Synthesis and Elec- tronic/Electrical Properties of Carbon Nanotube Junctions	2006-2008	33376

6.1.4 Japan:

Tab. 6.1.5: Japanische Förderprojekte (METI: Ministry of Economy, Trade and Industry; MEXT: Ministry of Education, Culture, Sport, Science and Technology; NEDO: New Energy and Industrial Technology Development Organization; JST: Japan Science and Technology Agency)				
Zuwendungsempfänger/ Auftragnehmer	Titel/Thema	Behörde	Laufzeit	Förder-summe (Fiskal-jahr)/€
Osaka University (Prof. Matsumoto, Coordinator)	Programm Nanotechnology Virtual Laboratories (NVL): Carbon Nanotube Single Electron/Spin Measuring System	MEXT-JST	seit 2002	keine Angaben
Nagoya University (Prof. Shinohara, Coordinator)	Programm Nanotechnology Virtual Laboratories (NVL): Syntheses, Characterization and Application of Novel Carbon Nanotube Materials	MEXT-JST	seit 2002	keine Angaben
u. a. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), NEC Corp	Carbon Nanotube Capacitor Development Project	METI-NEDO	2006-2010	~2500000 (2007)
JFCC , Osaka and Osaka Prefecture, Kyoto and Nagoya Universities, Mitsui Chemicals, Hitachi Display, Noritake Co Ltd., Asahi Glass Co. Ltd., Mitsubishi Electric Corporation u. a.	CNT project / Focus 21 project: Carbon Nanotube field emission display project	METI-NEDO	2003-2007	~5000000 (2005)
Japan Fine Ceramic Center (JFCC), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), NEC Corp, Fujitsu Ltd, Nikkiso Co LTD., Mitsubishi Rayon, Mitsubishi Heavy Ind. u.a.	CNT project: Advanced Nanocarbon Application Project	METI-NEDO	2003-2006	~6300000 (2005)
keine Angabe	Carbon Nanofiber-Metal Composite Material Project	METI-NEDO	2003-2005	~1800000 (2005)

F&E-Förderung
Japan

6.1.5 VR China/Hongkong:

F&E-Förderung
VR China und
Hongkong

Tab. 6.1.6: Chinesische Förderprojekte (MOST: Ministry of Science and Technology; CAS: Chinese Academy of Sciences; NSFC: National Science Foundation of China; Hongkong ITC: Innovation Techn. Commission of Hongkong)				
Zuwendungsempfänger/ Auftragnehmer	Titel/Thema	Behörde	Laufzeit	Gesamt-Förder-summe/€
CAS-Institute of Metal research (Prof. Cheng Hui-Ming)	Development of Electrostatic Coating Materials Using CNTs as Conductive Functional Materials	MOST 863	2002-2006	~200000
CAS-Institute of Metal research (Prof. Cheng Hui-Ming)	Synthesis of Nano Carbon Fiber and its H ₂ -Storage Property Research	MOST 863	2002-2006	~200000
Shanghai Univ. (Zhang Ya-Fei), CAS-Microsystem and Information Technologies (Li Tie)	Sensor Technology Research based on CNT sensitive Structures	MOST 973	2006-2011	~500000
CAS-Institute of Physics (Prof. Xie Si-Shen u. Prof. Zhou Wei-Ya)	Structure, Property and Scaling Effect of One Dimensional Nanomaterials	MOST 973	2005-2010	~500000
South East University (Prof. Zhang Xiao-Bing)	Research on the Physics of CNT FEDs and High Efficiency Devices Research	MOST 973	2003-2008	~500000
CAS-Institute of Metal research (Prof. Mou Zong-Qiang)	Hydrogen Storage Mechanism and Behaviour of Nanotubes and Nano-Graphite Spheres	MOST 973	2000-2005	~500000
CAS-Institute of Physics (Prof. Xie Si-Shen)	The synthesis, Physical Properties and Applications of Nanotubes and their Array Systems	MOST 973	1999-2004	~500000
Tsing-Hua University (Prof. Zeng Quan-Shui)	Nanomaterials and Devices Mechanical Construction Modeling and Prototyping	NSFC; Key Program	2004-2007	~200000
CAS-Institute of Chemistry (Prof. Li Yu-Liang)	New Structure, New function, New Devices Using CNTs as Functional Materials	NSFC; Key Program	2002-2005	~200000

Jiao-Tong University (Prof. Zhu Chang-Chun Xi-An)	Application of CNTs; Electron Transportation, Field Emission Properties and Key Technologies	NSFC; Key Program	2001-2004	~200000
CAS-Institute of Physics (Prof. Xie Si-Shen)	Research and Synthesis of 1-Dimensional Functional Nanomaterials	NSFC; Key Program	1999-2002	~120000
CAS-Institute of Metal research (Prof. Cheng Hui-Ming)	Carbon Nanotubes Application Research	CAS	1999-2000	keine Angaben
CAS-Institute of Physics (Prof. Xie Si-Shen)	Carbon Nanotubes; Synthesis and Physical Properties	CAS	1999-2000	keine Angaben
CAS-Institute of Metal research (Prof. Cheng Hui-Ming)	SWNT Mass Production and H ₂ -Storage Property	CAS	1999-2000	keine Angaben
CAS-Institute of Physics (Wang En-Ge, Cao Ze-Xian)	Doped CNT Synthesis and Field Emission Research	CAS	1999-2000	keine Angaben
Hongkong University of Science and Technology (Prof. Sheng Ping)	Bulk Production of Ultra-Small Radius Carbon Nanotubes and their Applications in High Capacity Compact Power Cells	Hongkong ITC	2003-2005	~1200000

F&E-Förderung
VR China und
Hongkong

6.2 Ausgewählte Akteure

Die im folgenden gegebene Aufstellung gibt eine Auswahl führender Akteure/Arbeitsgruppen, Institutionen und Unternehmen wieder, die auf dem Gebiet der Kohlenstoff-Nanoröhren tätig sind, erhebt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Deutschland

Akteur	Institution
Prof. Florian Banhart	Universität Mainz, Institut für Physikalische Chemie (Jetzt Universität Straßburg)
Dr. Rainer Beccard	Aixtron AG (Aachen)
Dr. Georg S. Düsberg	Qimonda GmbH (Dresden)
Prof. Stefan Heinze	Universität Hamburg, Institut für angewandte Physik
Prof. Andreas Hirsch	Universität Erlangen-Nürnberg
Prof. Manfred Kappes	Universität Karlsruhe, Physikalische Chemie
Prof. Klaus Kern	Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Stuttgart)
Ivica Kolaric	Fraunhofer Technologie-Entwicklungsgruppe (Stuttgart)
Dr. Péter Krüger	Bayer MaterialScience (Leverkusen)
Dr. Albrecht Leonhardt	Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung (Dresden)
Prof. H. v. Löhneysen	Universität Karlsruhe, Physikalisches Institut
Dr. Michael Mertig	Technische Universität Dresden, Max-Bergmann-Zentrum für Biomaterialien
Dr. Petra Pötschke	IPF, Dresden
Dr. Siegmund Roth	Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Stuttgart)
Martin Schmid	Bayer MaterialScience (Leverkusen)
Dr. Walter Schütz	FutureCarbon GmbH (Bayreuth)
Prof. Karl Schulte	TU Hamburg Harburg
Dr. Uwe Vohrer	Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (Stuttgart)
Dr. Jurina Wessels	Sony International Europe GmbH, Material Science Laboratories (Stuttgart)

Europa

Akteur	Institution
Gehan A. Amaratunga	University of Cambridge (UK)
Patrick Bernier	Université de Montpellier (F)
Alberto Bianco,	CNRS Strasbourg (F)
Jean-Marc Bonard	Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (CH)
Sylvie Bonnamy,	CNRS, Université d'Orléans
Erez Braun	Technion-Israel Institute of Technology, Haifa (Israel)
Stephen L. Cash	Thomas Swan & Co Ltd, Crookhall (UK)
Christian Colliex	Université Paris Sud (F)
Niels de Jonge	Philips Research Eindhoven (NL)

Cees Dekker	TU Delft (NL)
Thomas W. Ebbesen	Université de Strasbourg (F)
Harold W. Kroto	School of Chemistry, University of Sussex (UK)
Laura Lechuga	National Microelectronics Centre (E)
Pierre Legagneux	THALES Research and Technology, Orsay (F)
Dominique Lison	Université Catholique de Louvain (B)
William Milne	University of Cambridge (UK)
Ron Naaman	Weizman Institute of Science, Rehovot (Israel)
Angel Rubio	Universidad del Pais Vasco, San Sebastian, (E)
David Williams	Hitachi Cambridge Lab, (UK)

USA/Kanada

Akteur	Institution
Pulickel M. Ajayan	Rensselaer Polytechnic Institute (NY)
M. P. Anantram	NASA Ames Research Center (CA)
Jörg Appenzeller	IBM Watson Research Center (NY)
Phaedon Avouris	IBM Watson Research Center (NY)
Ray H. Baughman	Nanotech Institute University of Texas (TX)
Hongjie Dai	Stanford University (CA)
Walt A. de Heer	School of Physics, Georgia Institute of Technology (GA)
Mildred Dresselhaus	Massachusetts Institute of Technology (MA)
Ji U. Lee	GE Global Research Center (NY)
F. Leonard	Sandia National Laboratories (CA)
Charles Lieber	Harvard University (MA)
Robert F. Curl	Rice University, Houston (TX)
David B. Warheit	DuPont Haskell Lab for Health and Environm. Sciences (NJ)
John T. W. Yeow	University of Waterloo (Kanada)
Alex Zettl	University of California in Berkeley / Lawrence Berkeley National Laboratories (CA)
Otto Zhou	University of North Carolina, Chapel Hill (NC)

Ostasien/Australien

Akteur	Institution
Morinobu Endo	Shinshu University (Japan)
Sumio Iijima	Meijo University, NEC Corp., Fundamental Lab. (Japan)
S. J. Kim	Kyungnam University (Korea)
Takashi Kyotani	Tohoku University, Inst. of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (Japan)
C. C. Lee	Industrial Technology Research Institute (ITRI) (Taiwan)
Darren J. Martin	University of Queensland (Australien)
Fumio Okuyama	Nagoya Institute of Technology (Japan)
Zeng Quan-Shui	Tsing-Hua University (China)

Unternehmen

Unternehmen	Land
Arkema	Frankreich
Bayer MaterialScience AG	Deutschland
Bayer Technology Services GmbH	Deutschland
Carbon Nanotechnologies Inc.	USA
Catalytic Materials LLC	USA
Cnano Technology	USA
DuPont	USA
Evonik Degussa GmbH	Deutschland
FutureCarbon GmbH	Deutschland
General Electric Co	USA
H.C. Starck GmbH	Deutschland
Hitachi Ltd	Japan
Hyperion Catalysis International	USA
IBM Corp	USA
ILJIN Nanotech	Korea
LG Electronics Inc	Großbritannien
Mitsui	Japan
Motorola Inc	USA
Nanocarblab	Russland
Nanocyl S.A.	Belgien
Nanoledge	Frankreich
NEC Corp.	Japan
Noritake Co Ltd	Japan
Philips N. V.	Niederlande
Q-Cells AG	Deutschland
Raymor Industries Inc	Kanada
Rosseter Holdings	Zypern
Samsung Ltd	Korea
Shenzen Nanotech Port Co	China
SGL Technologies GmbH	Deutschland
Siemens AG	Deutschland
Sineurop GmbH	Deutschland
Sony	Japan
SouthWest Nanotechnologies Inc	USA
Sun Nanotech Co Ltd	China
Thales Group	Frankreich
Thomas Swan & Co Ltd	Großbritannien
Unidym	USA
Xintek Inc / Applied Nanotech	USA

6.3 Literatur

- [AIST, 2006] Successful Development of Massive Synthesis of White Organic Nanotubes - Paving the way for industrial applications of nanotubes such as slow-release medicines and health foods, http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2006/20060807/20060807.html, AIST press release of July 20, 2006.
- [Ajayan, 2001] P. M. Ajayan, O. Z. Zhou, Application of Carbon Nanotubes, *Carbon Nanotube Materials*, Springer-Verlag (Topics in Applied Physics, 80), 391-425 (2001).
- [Amaratunga, 2003] G. Amaratunga, Watching the Nanotube, *IEEE Spectrum*, special report, (Sept. 2003).
- [An, 2001] K. H. An, et al., Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, *Adv. Mater.* 11 p. 387 (2001).
- [Anantram, 2006] M P Anantram, F Léonard, Physics of carbon nanotube electronic devices, *Rep. Prog. Phys.* 69 507–561 (2006).
- [Applied Nanotech, 2005] <http://www.eetimes.com/showArticle.jhtml?articleID=169400773> (2005).
- [ARCORC, 2007] EU-FP6-Projekte „ARCORC - Applied research roadmaps for Carbon Nanotubes - opportunities, requirements, challenges“ (2007).
- [Avouris, 2007] P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos; Carbon-based electronics; *Nature Nanotechnology* 2, 605 (2007).
- [Bachillo, 2002] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* 298, 2361 (2002).
- [Bachtold, 2001] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors, *Science* 294 1317 (2001).
- [Barrera, 2005] Barrera, E. V., Shofner, M. L., Corral, E. L., Applications: Composites, in *Carbon Nanotubes – Science and Applications*, in *Carbon Nanotubes - Science and Applications*, Meyyappan Ed., CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [Baughman, 2002] Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., de Heer, W. A., Carbon Nanotubes – the route toward applications, *Science*, 297, 787-792 (2002).
- [BCC, 2007] Carbon Nanotubes: Technologies and Commercial Prospects; BCC Research (2007).

- [Besteman, 2003] K. Besteman, J. Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering, C. Dekker, Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors, *Nano Lett.* 3, 727 (2003).
- [Bonard, 2001] Bonard, J. M., Stockli, T., Noury, O. & Chatelain, A., Field emission from cylindrical carbon nanotube cathodes: possibilities for luminescent tubes. *Appl. Phys. Lett.* 78, 2775-2777 (2001).
- [Breuer, 2005] Breuer, O., Sundararaj, U., Big returns from small fibres: A review of polymer/carbon nanotube composites, *Polymer Composites*, 25, 6, 630-645 (2005).
- [BUT, 2008] U. Vohrer et. al.; „Smart Membranes auf der Basis von Carbon Nanotubes“; Zwischenbericht anlässlich des Kolloquiums Umweltforschung und Umwelttechnik Baden-Württemberg (2008).
- [Chan, 2004] Chan R. H. M., Fung C. K. M., Li W. J., Rapid assembly of carbon nanotubes for nanosensing by dielectrophoretic force, *Nanotechnology* 15, 672-677 (2004).
- [Chao, 2005] “Printed TVs at your store soon?”, <http://www.digitimes.com/>, interview with I. A. Chao from Cambridge Display Technology (CDT) / UK, 16/17/18/19 (August 2005).
- [Chen, 1998] B. X. Chen et al., Antigenicity of fullerenes: Antibodies specific for fullerenes and their characteristics., *Immunol.* 10809 (1998).
- [Chen, 2003] Chen, J., Zhou, X., Deng, S. Z. & Xu, N. S. The application of carbon nanotubes in high-efficiency low power consumption field-emission luminescent tube. *Ultramicroscopy* 95, 153-156 (2003).
- [Chen, 2006] X. Chen, U. C. Tam, J. L. Czapinski, G. S. Lee, D. Rabuka, A. Zettl, C. R. Bertozzi, Interfacing Carbon Nanotubes with Living Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 6292 (2006).
- [Chen, 2006] Z. Chen, J. Appenzeller, Y. Lin, J. Sippel-Oakley, A. G. Rinzler, J. Tang, S. J. Wind, P. M. Solomon, P. Avouris, An Integrated Logic Circuit Assembled on a Single Carbon Nanotube, *Science* 311, 1735 (2006).
- [Chen, 2007] F. Chen, B. Wang, Y. Chen, L.-J. Li; Toward the Extraction of Single Species of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Fluorene-Based Polymers; *J. Nano. Lett.* 7, 3013-3017 (2007).
- [Cherukuri, 2004] P. Cherukuri, S. M. Bachilo, S. H. Litovsky, R. B. Weisman, Near-Infrared Fluorescence Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes in Phagocytic Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (48), 15638 (2004).
- [Choi, 1999] W. B. Choi *et al* , Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display, *Appl. Phys. Lett.* 75 3129 (1999).

-
- [Chopra, 1995] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, Boron Nitride Nanotubes, *Science* 269, 966 (1995).
- [Chopra, 2002] S. Chopra, A. M. Rao et al., Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4632 (2002).
- [Cientifica, 2005] Nanotubes for the Composites Market; Cientifica Ltd. (2005).
- [Colbert, 2003] Colbert, D. T., Single-wall nanotubes: a new option for conductive plastics and engineering polymers, *Plastics Additives & Compounding*, Januar/Februar (2003).
- [Collins, 2001] P. G. Collins, M. S. Arnold, Ph. Avouris, Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown, *Science* 292, 706 (2001).
- [Collins, 2000] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes, *Science*, 287, 1801 (2000).
- [Correa-Duarte, 2004] M. A. Correa-Duarte et al., Fabrication and biocompatibility of carbon nanotube-based 3D networks as scaffolds for cell seeding and growth., *Nano Lett.* 4 (11) 2233 (2004).
- [Costa, 2005] P. M. F. J. Costa et al., Influence of catalyst metal particles on the hydrogen sorption of single-walled carbon nanotube materials, *Nanotechnology* 16, 512 (2005).
- [Crocì, 2004] M. Crocì, I. Arfaoui, T. Stöckli, A. Chatelain, and J. M. Bonard, A fully sealed luminescent tube based on carbon nanotube field emission, *Microelectron. J.* 35, 329 (2004).
- [Cui, 2002] J. B. Cui, M. Burghard, K. Kern, Room Temperature Single Electron Transistor by Local Chemical Modification of Carbon Nanotubes, *Nano Letters* 2, 117 (2002).
- [Cui, 2005] D. Cui, F. Tian, C. S. Ozkan, M. Wang, H. Gao, Effect of single wall carbon nanotubes on human HEK293 cells, *Toxicology Letters* Vol. 155, 73 (2005).
- [Daenen, 2003] M. Daenen et al., The Wondrous World of Carbon Nanotubes - a review of current carbon nanotube technologies, Scientific Report of Eindhoven University of Technology, Depts of "Chemical Engineering and Chemistry" and "Applied Physics" (2003). (<http://students.chem.tue.nl/ifp03>)
- [Dalton, 2003] Dalton, A. B., Collins, S., Munoz, E., Super-tough carbon-nanotubes fibres, *Nature*, 423, 703 (2003).
- [Daraio, 2005] P. R. B, C. Daraio, S. Jin, A. M. Rao, Novel electrical switching behaviour and logic in carbon nanotube Y-junctions, *Nature Materials* 4, 663 (2005).

- [de Jonge, 2003] de Jonge, N., van Druten, N. J. Field emission from individual multiwalled carbon nanotubes prepared in an electron microscope. *Ultramicroscopy* 95, 85-91 (2003).
- [de Jonge, 2004] N. de Jonge, J. M. Bonard, Carbon nanotube electron sources and applications. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 362, 2239 (2004).
- [Dekker, 1999] C. Dekker, Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires, *Phys. Today*, May, 22-28 (1999).
- [den Dulk, 2004] R. den Dulk, C. Dekker et al., Self-Assembly Experiments with PNA-Derivatized Carbon Nanotubes, *AIP Conference Proceedings* Vol. 725, Issue 1, 25 (2004).
- [Derycke, 2001] Derycke, V., Mertel, R., Appenzeller, J., Avouris, Ph., Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates, *Nano Lett.*, 1, 453-456 (2001).
- [Dillon, 1997] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, V.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature*, 386, 377 (1997).
- [Duesberg, 2004] G S. Duesberg, A.P. Graham, M. Liebau, R. Seidel, E. Unger, F. Kreupl, W. Hoenlein, Controlled growth of carbon nanotubes for applications in microelectronics, Segovia-Spain TNT2004; http://www.phantomsnet.net/files/abstracts/TNT2004/Abstract_Keynote_DuesbergGSr.pdf (2004).
- [Electronics.ca, 2007] Electronics.ca Publications; Carbon Nanotubes - A Global Strategic Business Report (August 2007).
- [Emmenegger, 2002] P. Mauron, C. Emmenegger, et al. "Carbon Nanotubes Synthesized by Fluidized Bed CVD" Presented at *Materials Solutions Conference*. Seattle, WA, (2002).
- [Empa, 2006] Pressemitteilung: <http://www.empa.ch/plugintemplate/empa/3/48763/---/l=1> (2006).
- [Endo, 2005] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, 'Buckypaper' from coaxial nanotubes, *Nature* 433, 476 (2005).
- [Erlanger, 2001] B. F. Erlanger et al., Binding of an anti-fullerene IgG monoclonal antibody to single-wall carbon nanotubes., *Nano Lett.* 1 89, 465 (2001).
- [eweek, 2005] „Intel may combine Silicon with Carbon Nanotubes“ Artikel in www.eweek.com (29.05.2005).
- [Fan, 1999] S. Fan et al., Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties, *Science* Vol 283, 512 (1999).

-
- [FHG TEG, 2007] www.teg.fraunhofer.de/arbeitsgebiete/materialien/aktoren/tennis-schleager (2007).
- [Fiorito, 2006] S. Fiorito, A. Serafino, F. Andreola, A. Togna, G. Togna, Toxicity and Biocompatibility of Carbon Nanoparticles, *J. of Nanosci. and Nanotechn.* 6, 591 (2006).
- [Fix, 2008] W. Fix; *Elektronik von der Rolle*; *Physik Journal* 7, Nr. 5 (2008).
- [FPD, 2004] <http://www.zdnet.de/news/hardware/0,3>[Frackowiak, 2001] E. Frackowiak, et al., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* 39 p. 937 (2001).
- [Freedonia, 2005] *World Nanomaterials to 2008*; Freedonia Group Inc. (2005).
- [Freedonia, 2006] *World Nanotubes to 2009*; Freedonia Group Inc. (2006).
- [Freitag, 2003] M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, Photoconductivity of Single Carbon Nanotubes, *Nano Lett.* 3, 1067 (2003).
- [Freitag, 2004] M. Freitag, J. Chen, J. Tersoff, J. C. Tsang, Q. Fu, J. Liu, P. Avouris, Mobile Ambipolar Domain in Carbon-Nanotube Infrared Emitters, *Phys. Rev. Lett.* 93, 076803 (2004).
- [Gao, 2005] A. Gao et al., Super-Compressible Foam-Like Carbon Nanotube Films, *Science*, 310,1307 (2005).
- [GE, 2005] “GE Global Research Develops”Ideal” Carbon Nanotube Diode” <http://www.pysorg.com/news5906.html> (2005).
- [Gosh, 2003] S. Gosh, A. K. Sood, N. Kumar, Carbon Nanotube Flow Sensors, *Science* 299, 1042 (2003).
- [GTRI, 2004] Electrochemical double layer (ECDL) capacitor based on carbon nanotubes (CNT) for pulse power and other high energy density power applications, Research Proposal Georgia Tech Research Institute (2004). (<http://www.gtri.gatech.edu/>)
- [Hagen, 2002] A. Hagen, T. Hertel, Quantitative Analysis of Optical Spectra from Individual Single-Wall Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, 3, 383-388 (2002).
- [Halford, 2005] B. Halford, *Inorganic Menagerie*, *Chemical & Engineering News*, Vol 83, Nr. 35, 30 (2005).
- [Harris, 2004] Harris, P. J. F., Carbon Nanotube composites, *International Materials Reviews*, 49, 31 (2004).
- [Hazani, 2004] M. Hazani et al., Self-assembled carbon-nanotube-based field-effect transistors, *Appl. Phys.*, 85, 21 (2004).

- [Holt, 2006] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes, *Science* 312, 1034 (2006).
- [Hu, 2004] H. Hu et al., Chemically functionalized carbon nanotubes as substrates for neuronal growth., *Nano Lett.* 4 (3), 507 (2004).
- [Huczko, 2001] A. Huczko et al., Physiological testing of carbon nanotubes: are they asbestos like?, *Fullerene Sci. Tech.* 9 (2), 251 (2001).
- [Huczko, 2001a] A. Huczko, H. Lange, Carbon nanotubes: experimental evidence for a null risk of skin irritation and allergy, *Fullerene Sci. Tech.* 9 (2), 247 (2001).
- [Huczko, 2005] A. Huczko et al., Pulmonary Toxicity of 1D-nanocarbon materials., *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* 13 (2) 141 (2005).
- [Hyperion, 2004] Hyperion, Nanotechnology will change the world – for the better, one hopes: the potential market for plastics compounded with carbon nanotubes (CNTs) is huge. But questions are being asked about health and safety, *Modern Plastics*, 81, 7, p. 32, 2004.
- [IFW, 2003] <http://www.idw-online.de/pages/de/news?print=1&id=72394> (2003).
- [Ijima, 1991] S. Ijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 56 (1991).
- [Infineon, 2002] Pressemitteilung Infineon 6. Juni. 2002. <http://www.infineon.com/cgi-bin/ifx/portal/ep/contentView.do?channelId=73830&contentId=129174&programId=40079&pageTypeId=17226&contentType=NEWS>
- [Infineon, 2004a] Pressemitteilung Infineon 23. Februar. 2004. <http://www.infineon.com/cgi-bin/ifx/portal/ep/contentView.do?channelId=73823&contentId=128088&programId=40069&pageTypeId=17226&contentType=NEWS>
- [Infineon, 2004b] Pressemitteilung Infineon 22. November 2004. <http://www.infineon.com/cgi-bin/ifx/portal/ep/contentView.do?channelId=73844&contentId=132192&programId=40125&pageTypeId=17226&contentType=NEWS>
- [Jarillo-Herrero, 2006] P. Jarillo-Herrero et al., Quantum supercurrent transistors in carbon nanotubes, *Nature* 439, 953-956 (2006).

-
- [Jia, 2005] G. Jia, H. Wang, L. Yan, X. Wang, R. Pei, T. Yan, Y. Zhao, X. Guo, Cytotoxicity of Carbon Nanomaterials: Single-Wall Nanotube, Multi-Wall Nanotube, and Fullerene, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (5), 1378 (2005).
- [Jiang, 2002] Jiang, K., Li, Q., Fan, S., Spinning continuous carbon nanotube yarns, *Nature*, 419, 801 (2002).
- [Jung, 2006] Y. J. Jung, S. Kar, S. Talapatra, C. Soldano, G. Viswanathan, X. Li, Z. Yao, F. S. Ou, A. Avadhanula, R. Vajtai, S. Curran, O. Nalamasu, P. M. Ajayan, Aligned Carbon Nanotube-Polymer Hybrid Architectures for Diverse Flexible Electronic Applications, *Nano Lett.*, 6 (3), 413-418 (2006).
- [Kam, 2004] N. W. S. Kam, T. C. Jessop, P. A. Wender, H. Dai, Nanotube Molecular Transporters: Internalization of Carbon Nanotube-Protein Conjugates into Mammalian Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (22), 6850 (2004).
- [Kam, 2005] N. W. S. Kam, H. Dai, Carbon Nanotubes as Intracellular Protein Transporters: Generality and Biological Functionality, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (16), 6021 (2005).
- [Kam, 2005a] N. W. S. Kam, M. O'Connell, J. A. Wisdom, H. Dai, Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction, *PNAS* 102, 11600 (2005).
- [Kang, 2007] J. W. Kang, Q. Jiang; Electrostatically telescoping nanotube nonvolatile memory device; *Nanotechnology* 18, 095705 (2007).
- [Karnik, 2005] R. Karnik, R. Fan, M. Yue, D. Li, P. Yang, A. Majumdar, Electrostatic Control of Ions and Molecules in Nanofluidic Transistors, *Nano Lett.*, 5, 943 (2005).
- [Keren, 2003] K. Keren, R. S. Berman, E. Buchstab, U. Sivan, E. Braun, DNA-Templated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor., *Science* 302, 1380 (2003).
- [Khamsi, 2005] R. Khamsi, Nanotubes refine computer memory, *Nature* online publication, news051003-4 (2005).
- [Kim, 2005] H. M. Kim et al., Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of multiwalled carbon nanotube composites containing Fe catalyst, *Appl. Phys. Lett.* 84, 589 (2005).
- [Kim, 2005] I.-H. Kim, J.-H. Kim, K.-B. Kim, Electrochemical Characterization of Electrochemically Prepared Ruthenium Oxide/Carbon Nanotube Electrode for Supercapacitor Application, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 8, 7, A369 (2005).
- [Kim, 1999] P. Kim, C. M. Lieber, Nanotube Nanotweezers, *Science* 286, 2148 (1999).

- [Kong, 2002] Kong, J., Cao, J., Dai, H. J., Anderson, E., Chemical profiling of single nanotubes: Intramolecular $p-n-p$ junctions and on-tube single-electron transistors, *Applied Physics Letters*, 80, (1), 73-75 (2002).
- [Kong, 2000] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors, *Science*, 287, 622 (2000).
- [Kongkanand, 2007] A. Kongkanand, P. V. Kamat; Electron Storage in Single Wall Carbon Nanotubes. Fermi Level Equilibration in Semiconductor-SWCNT Suspensions; *ACS Nano*, Vol. 1, No.1, 13-21 (2007).
- [Kordás, 2007] K. Kordás, G. Tóth, P. Moilanen, M. Kumpumäki, J. Vähäkangas, A. Uusimäki, R. Vajtai, P. M. Ajayan; Chip cooling with integrated carbon nanotube microfin architectures; *Appl. Phys. Lett.* 90, 123105 (2007).
- [Korneva, 2005] G. Korneva et al., Carbon Nanotubes Loaded with Magnetic Particles, *Nano Lett.* 5, 879 (2005).
- [Kroto, 1985] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C_{60} : Buckminsterfullerene, *Nature* 318, 162 (1985).
- [Krupke, 2003] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen, M. M. Kappes, Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* 301, 344 (2003).
- [Lam, 2004] C. Lam et al., Pulmonary toxicity of single-walled carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intracheal instillation, *Toxicol. Sci.* 77 (1) 126 (2004).
- [Lee, 2004] J. U. Lee, P. P. Gipp, C. M. Heller, Carbon nanotube $p-n$ junction diodes, *Appl. Phys. Lett.* 85, 145 (2004).
- [Lee, 2005] Flat panels go nanotech: Taiwan's ITRI pioneers CNT-FED <http://www.digitimes.com/>, interview with Dr. C. C. Lee, deputy director of flat-panel development at ERSO/ITRI (Taiwan), (21/24/25 Jan. 2005).
- [Lee, 2005] J. U. Lee, Photovoltaic effect in ideal carbon nanotube diodes, *Appl. Phys. Lett.* 87, 073101 (2005).
- [Li, 2004] Y.-L. Li, A. Kinloch, H. Windle, Direct spinning of carbon nanotube fibres from chemical vapor deposition synthesis, *Science*, 304, 276-278 (2004).
- [Li, 2004] C. Y. Li, T. W. Chou, Strain and pressure sensing using single-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology* 15, 1493 (2004).
- [Liu, 2002] J. Liu, H. Dai, <http://www.nmf.cornell.edu/2002reu/Liu.pdf> (2002).

-
- [Lueking, 2003] A. Lueking, R. T. Yang, Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes: Residual Metal Content and Pretreatment Temperature, *AIChE Journal* 49, 6, 1556 (2003). [Yildirim, 2005] T. Yildirim, S. Ciraci, Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium, *Phys. Rev. Lett.* 94, p. 175501 (2005).
- [Ma, 1999] R. Z. Ma, et al., Study of electrochemical capacitors utilizing carbon nanotube electrodes, *J. Power Sources* 84, p. 126 (1999).
- [Maynard, 2004] A. D. Maynard et al., Exposure to carbon nanotube material: aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material., *J. Toxicol. Environ. Health A* 67 (1), 87 (2004).
- [McKnight, 2003] T. E. McKnight et al., Intracellular integration of synthetic nanostructures with viable cells for controlled biochemical manipulation., *Nanotech.* 14 (5), 551 (2003).
- [Meyer, 2005] J. C. Meyer, M. Paillet, S. Roth, Single-Molecule Torsional Pendulum, *Science* 309, 1539 (2005).
- [Miaudet, 2005] Miaudet, P., Badair, S., Maugey, M., Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibres for high toughness and alignment, *Nano Letters*, 5, 2212-2215 (2005).
- [Michalet, 2005] Michalet, X., Pinaud, F. F., Bentolila, L. A., Tsay, J. M., Doose, S., Li, J. J., Sundaresan, G., Wu, A. M., Gambhir, S. S., Weiss, S. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science*, 307, 538 (2005).
- [Milne, 2006] W. I. Milne et al., Aligned carbon nanotubes/fibers for applications in vacuum microwave amplifiers. *J. Vac. Sci. Technol. B* 24(1), (2006).
- [Modi, 2003] Modi, A., Koratkar, N., Lass, E., Wei, B., Alayan, P. M. Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes. *Nature* 424, 171 (2003).
- [Monteiro-Riviere, 2005] N. A. Monteiro-Riviere et al. Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes, *Toxicol- Lett.* 155 (3), 377 (2005).
- [Motorola, 2005]
<http://www.eetimes.com/showArticle.jhtml?articleID=162800270>
- [MPI, 2004] „Bits und Bytes aus Licht“, *Max-Planck Forschung* 2004 (8. 1. 2004).
- [Muller, 2005] J- Muller et al., Respiratory toxicoty of multi-walled carbon nanotubes., *Toxicol. App. Pharmacol.* 207 (3) 221 (2005).
- [Naguib, 2005] N. N. Naguib et al., Effect of carbon nanotube structure on the binding of antibodies., *Nanotech.* 16 (4) 567 (2005).

- [nano-proprietary] <http://www.nano-proprietary.com/index.htm?ani.htm>
- [nanotechnology, 2005] <http://www.nanotechnology.com/blogs/steveedwards/2005/10/carbon-nanotube-memory.html>
- [Nanotech report, 2003] Nanotech report 2003 http://www.foley.com/files/tbl_s31Publications/FileUpload137/1793/IC%20REPORT%20-%2012.03.pdf
- [Nanotechwire, 2004] NASA Nanotechnology to Improve Microelectronics; Pressemeldung; <http://www.nanotechwire.com/news.asp?nid=1399>
- [Nantero, 2006] aus Nantero movie; <http://www.nantero.com> (2006).
- [Neasia, 2005] SED Manufacturing Methods Revealed, Nikkei Asia Electronics (Sept. 2005); <http://neasia.nikkeibp.com/neasia/002048>
- [NEC, 2003] NEC Corporation Press Release “Tests Verify Carbon Nanotube Enable Ultra High Performance Transistor” (19. 9. 2003) <http://www.nec.co.jp/press/en/0309/1901.html#chu2>
- [Nish, 2007] A. Nish, J.-Y. Hwang, J.s Doig, R. J. Nicholas; Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers; *Nature Nanotechnology* 2, 640-646 (2007).
- [Niu, 1997] C. Niu, et al., High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 70, p. 1480 (1997).
- [Noorden, 2006] R. v. Noorden, Moving towards a graphene world, *Nature* 442, 228 (2006).
- [Novoselov, 2004] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, 666 (2004).
- [O’Connell, 2002] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* 297, 593 (2002).
- [Orloff, 1989] Orloff, J. Survey of electron sources for high-resolution microscopy. *Ultramicroscopy* 28, 88–97 (1989).
- [OSEO, 2008] „OSEO vient de recevoir l’autorisation de la Commission européenne pour attribuer une aide de 46 M€ en faveur du programme Genesis sur les nanomatériaux.“; www.oseo.fr/a_la_une/actualites/programme_genesis (2006).
- [Pantarotto, 2003] D. Pantarotto et al. Immunisation with peptide functionalized carbon nanotubes enhances virus-specific neutralising antibody response., *Chem. Biol.* 10, 961 (2003).

-
- [Pantarotto, 2004] D. Pantarotto, R. Singh, D. McCarthy, M. Erhardt, J.-P. Briand, M. Prato, K. Kostarelos, A. Bianco, Functionalized Carbon Nanotubes for Plasmid DNA Gene Delivery, *Angew. Chem.* Vol. 116, 39, 5354 (2004).
- [Park, 2003] K. H. Park et al., Single-walled carbon nanotubes are a new class of ion channel blockers., *J. Biol. Chem.* 278 (50) 50212 (2003).
- [Patchkovskii, 2005] S. Patchkovskii, John S. Tse, S.i N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, G. Seifert, Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen, *PNAS* | 102 30 10439 (2005).
- [Pirio, 2002] G. Pirio et al. Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube field emission microcathodes with an integrated gate electrode. *Nanotechnology* 13, 1-4 (2002).
- [Postma, 2001] H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room Temperature, *Science*, 293, 5527, 76-79, (2001).
- [Pushparaj, 2007] V. L. Pushparaj, et al., Effects of compressive strains on electrical conductivities of a macroscale carbon nanotube block, *Appl. Phys. Lett.* 91, 153116 (2007).
- [Pushparaj, 2007a] V. L. Pushparaj et al.; Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper; *PNAS* 104: 13574-13577 (2007).
- [Rapoport, 2005] L. Rapoport, N. Fleischer, R. Tenne, Applications of WS_2 (MoS_2) inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles for solid lubrication and for structural nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, (18), 1782 (2005).
- [Ren, 2002] Z. F. Ren, et al., Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors, *Carbon* 40, p. 1193 (2002).
- [Riley, 2003] D.Riley, M. Mann, D. A. MacLaren, P. C. Dastoor, W. Allison, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga, W. Milne, Helium detection via field ionization from carbon nanotubes. *Nano Lett.* 3, 1455 (2003).
- [Robertson, 2004] J. Robertson; Realistic application of CNTs; *Materials Today*, 46-52, Oct (2004).
- [Robertson, 2007] J. Robertson; Growth of nanotubes for electronics; *Materials Today*, 36-43, Jan-Feb (2007).
- [SafeNano, 2007] www.safenano.org (2007)
- [Saito, 2000] Y. Saito, S. Uemura, Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources. *Carbon* 38, 169–182 (2000).
- [Samsung, 2008] <http://cleantechnica.com/2008/10/22/samsung-demonstrates-worlds-first-carbon-nanotube-based-display/>

- [Sarrazin, 2004] P. Sarrazin et al., *Adv. X-Ray Anal.* 46 232 (2004).
- [Shim, 2002] M. Shim, N. W. Shi Kam, R. J. Chen, Y. Li, H. Dai., Functionalization of Carbon Nanotubes for Biocompatibility and Biomolecular Recognition, *Nano Lett.* 2, 285-288 (2002).
- [Shiraishi, 2002] S. Shiraishi, et al., *Electrochem. Communic.* 4, p. 593 (2002).
- [Shvedova, 2003] A. A. Shvedova et al., Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells, *J. Toxicol. Environ. Health A* 66 (20), 1909 (2003).
- [Singh, 2002] R. S. Singh, C. A. Grimes, E. C. Dickey, Fabrication of nanoporous TiO₂ films through Benard-Marangoni convection, *Mat Res Innovat* 5, 178 (2002).
- [Singh, 2006] R. Singh, D. Pantarotto, L. Lacerda, G. Pastorin, C. Klumpp, M. Prato, A. Bianco, K. Kostarelos, Tissue biodistribution and blood clearance rates of intravenously administered carbon nanotube radiotracers, *PNAS* 103, 9, 3357 (2006).
- [Sinha, 2006] N. Sinha, J. Ma, J. T. W. Yeow, Carbon Nanotube-Based Sensors, *J. Nanosci. and Nanotechn.* 6, 573 (2006).
- [Smart, 2006] S. K. Smart et al., The biocompatibility of carbon nanotubes, *Carbon* 44, 1034 (2006).
- [Snow, 2005] E. S. Snow et al., Chemical Detection with a Single-Walled Carbon Nanotube Capacitor, *Science* 307, 1942 (2005).
- [Spindt, 1968] Spindt, C. A. A thin film field emission cathode. *J. Appl. Phys.* 39, 3504-3505 (1968).
- [Staii, 2005] C. Staii, A. T. Johnson, Jr., M. Chen, A. Gelperin, DNA-Decorated Carbon Nanotubes for Chemical Sensing, *Nano Lett.*, 5 (9), 1774-1778 (2005).
- [Stankovich, 2006] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature* 442, 282 (2006).
- [Sugie, 2001] H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwat, K. Takahashi, F. Okuyama, Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2578 (2001).
- [TAB, 2003] TAB, TA-Projekt Nanotechnologie, Arbeitsbericht Nr. 92, Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, Berlin (2003).
- [Tans, 1998] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker., Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature*, 393, (6680), 49-52 (1998).

-
- [Technologyreview, 2006] http://www.technologyreview.com/read_article.aspx?id=17525&ch=biotech&sc=&pg=1, News release Friday, September 22 (2006).
- [Teo, 2005] K. B. K. Teo et al., Carbon nanotubes as cold cathodes, *Nature* 437 986 (2005).
- [Thayer, 2007] A. M. Thayer; Carbon Nanotubes by the Metric Ton - Anticipating new commercial applications, producers increase capacity; *Chemical & engineering News*, Vol. 85, Number 46, p. 29-35 (Nov. 2007).
- [Varghese, 2004] O. K. Varghese et al., A Titania Nanotube-Array Room-Temperature Sensor for Selective Detection of Hydrogen at Low Concentrations, *J Nanosci. Nanotech.* 4, 733 (2004).
- [Varghese, 2005] O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, G. K. Mor, C. A. Grimes, Water-Photolysis Properties of Micron-Length Highly-Ordered Titania Nanotube-Arrays, *J Nanosci. Nanotech.* 5, 1158 (2005).
- [Vigolo, 2000] Vigolo, B., Penicaud, A., Coulon, C., et al., Macroscopic fibres and ribbons of oriented carbon nanotubes, *Science*, 290, 1331-1334 (2000).
- [Wagner, 2006] V. Wagner; Kohlenstoff-Nanoröhren; *Future Technologies Update*, VDI Technologiezentrum GmbH, Ausgabe 1, 3-5 (2006).
- [Waldner, 2007] J.-B. Waldner; *Nanocomputers and Swarm Intelligence*; ISTE, London, (2007).
- [Wang, 2007] Z. Wang, L. Ci, L. Chen, S. Nayak, P. M. Ajayan, N. Koratkar; Polarity-Dependent Electrochemically Controlled Transport of Water through Carbon Nanotube Membranes; *Nano Lett.*, 7, (3), 697 (2007).
- [Warheit, 2004] D. B. Warheit et al., Comparative pulmonary toxicity assessment of single-walled carbon nanotubes in rats., *Toxicol. Sci.* 77 (1) 117 (2004).
- [Webster, 2004] T. J. Webster et al., Nanobiotechnology: carbon nanofibers as improved neural and orthopedic implants, *Nanotech* 15 (1) 48 (2004).
- [Williams, 2002] K. A. Williams, P. T. M. Veenhuizen, B. G. de la Torre, R. Eritja, C. Dekker, Nanotechnology: Carbon nanotubes with DNA recognition, *Nature* 420, 761 (2002).
- [Williams, 2007] Q. L. Williams et al.; Boron-doped carbon nanotube coating for transparent, conducting, flexible photonic devices; *Appl. Phys. Lett.* 91, 143116 (2007).

- [Wong, 2003] Wong V. T. S., Li W., Bulk Carbon Nanotube as Thermal Sensing and Electronic Circuit Elements, J., Proc. IEEE MEMS 41-4, (2003).
- [Wu, 2004] J. Wu et al., Computational design of carbon nanotube electromechanical pressure sensors, Phys. Rev. B 69, 153406 (2004).
- [Wu, 2005] W. Wu, S. Wieckowski, G. Pastorin, M. Benincasa, C. Klumpp, J.-P. Briand, R. Gennaro, M. Prato, A. Bianco, Targeted Delivery of Amphotericin B to Cells by Using Functionalized Carbon Nanotubes, Angew. Chem. Vol. 44, 39, 6358 (2005).
- [Xu, 2005] J. Xu T. S. Fisher, Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays, Int. J. of Heat and Mass Transfer Vol. 49, 1658 (2006).
- [Yao, 1999] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, C. Dekker, Carbon nanotube intramolecular junctions, Nature 402, 273-276 (1999).
- [Yao, 2001] Z. Yao, C. Dekker, Ph. Avouris, *Top. Appl. Phys.* 80, 147 (2001).
- [Yoon, 2006] H. Yoon et al., Passive wireless sensors using electrical transition of carbon nanotube junctions in polymer matrix, Smart Mater. Struct. 15, 14, (2006).
- [Yu, 2005] Z. Yu, P. J. Burke, Microwave Transport in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Lett.* 5 1403 (2005).
- [Yue, 2002] Yue, G. Z., Qiu, Q., Gao, B., Cheng, Y., Zhang, J., Shimoda, H., Chang, S., Lu, J. P. & Zhou, O. Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging X-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathod. *Appl. Phys. Lett.* 81, 355-357 (2002).
- [Zeng, 2003] M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. Grace Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. Mclean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, D. J. Walls, Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly, Science 302, 1545 (2003).
- [Zhang, 2004] Zhang, M., Atkinson, K. R., Baughman, R. H., Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology, Science, 306, 1358-1361 (2004).
- [Zhang, 2005] J. Zhang, G. Yang, Y. Cheng, B. Gao, Q. Qiu, Y. Z. Lee, J. P. Lu, O. Zhou, Stationary scanning x-ray source based on carbon nanotube field emitters, *Appl. Phys. Lett.* 86, 184104 (2005).
- [Zhang, 2004] S. Zhang, W. K. Liu, R. S. Ruoff, Atomistic Simulations of Double-Walled Carbon Nanotubes (DWCNTs) as Rotational Bearings. *Nano Lett.*, 4, 293 (2004).

-
- [Zheng, 2002] Q. Zheng, Q. Jiang, Multiwalled Carbon Nanotubes as Gigahertz Oscillators, *Phys. Rev. Lett.* 88, 045503 (2002).
- [Zhou, 2000] Zhou C, Kong J, Yenilmez E and Dai H, Modulated Chemical Doping of Individual Carbon Nanotubes, *Science* 290, 1552 (2000).
- [Zhu, 2001] C.C. Zhu et al., Flat-panel structure for field emission displays with carbon nanotube cathode, *J. Vac. Sci. Technol. B* 19(5), 1619 (2001).
- [zpenery, 2006] Two-Dimensional Carbon, or Graphene, <http://www.zpenery.com/modules.php?name=News&file=article&sid=1798> (2006).
- [ZTC-Bd 2, 1993] H. Analyse und Bewertung Zukünftiger Technologien - Technologieanalyse - Fullerene, *Zukünftige Technologien* Nr. 2 (1993).
- [ZTC-Bd 5, 1994] G. Bachmann, Analyse und Bewertung Zukünftiger Technologien - Technologieanalyse - Nanotechnologie, *Zukünftige Technologien* Nr. 5 (1994).
- [ZTC-Bd 25, 1998] H. Hoffschulz, J. W. Otto, Technologiefrüherkennung - Technologieanalyse - Nanoröhren, *Zukünftige Technologien* Nr. 25 (1998).
- [ZTC-Bd 27, 1998] H. Hoffschulz, H. Eickenbusch, Technologiefrüherkennung - Ergebnisse des Expertenworkshops Nanoröhren, *Zukünftige Technologien* Nr. 27 (1998).
- [ZTC-Bd 28, 1998] G. Bachmann, Analyse & Bewertung Zukünftiger Technologien, Innovationsschub aus dem Nanokosmos, *Zukünftige Technologien* Nr. 28 (1998).
- [ZTC-Bd 35, 2001] N. Malanowski, Innovations- u. Technikanalyse – Vorstudie Nanotechnologie, *Zukünftige Technologien* Nr. 35 (2001)
- [ZTC-Bd 38, 2002] M. Technologiefrüherkennung – Technologieanalyse – Nanobiotechnologie I: Grundlagen und Anwendungen molekularer, funktionaler Biosysteme, *Zukünftige Technologien* Nr. 38 (2002).
- [ZTC-Bd 39, 2002] A. Hoffknecht, A. Hoffschulz, Technologiefrüherkennung – Ergebnisse des Fachgesprächs Molekularelektronik, *Zukünftige Technologien* Nr. 39 (2002).
- [ZTC-Bd 43, 2003] W. Luther, et. al., Technologieanalyse – Anwendungen der Nanotechnologie in Raumfahrtentwicklungen und –systemen, *Zukünftige Technologien* Nr. 43 (2003)[ZTC-Bd 44, 2003] J. Dreßen, A. Hoffknecht; Technologiefrüherkennung – Nichtflüchtige Datenspeicher – Ergebnisse des Fachgesprächs; *Zukünftige Technologien* Nr. 44 (2003).
- [ZTC-Bd 46, 2003] A. Hoffknecht, Technologiefrüherkennung – Elektronik der Zukunft – Mini-Delphi-Studie, *Zukünftige Technologien* Nr. 46 (2003).

- [ZTC-Bd 48, 2003] H. Eickenbusch, D. Holtmannspötter, A. Zweck, A. Hoffknecht, V. Wagner, Technologiefrüherkennung – Monitoring-Bericht – Ansätze zur technischen Nutzung der Selbstorganisation, Zukünftige Technologien Nr. 48 (2003).
- [ZTC-Bd 50, 2004] V. Wagner, D. Wechsler, Technologiefrüherkennung – Nanobiotechnologie II: Anwendungen in der Medizin und Pharmazie, Zukünftige Technologien Nr. 50 (2004).
- [ZTC-Bd 53, 2004] G. Bachmann, A. Hoffknecht, D. Holtmannspötter, W. Luther, N. Malanowski, A. Zweck, Innovations- Technikanalyse – Nanotechnologie als wirtschaftlicher Wachstumsmarkt, Zukünftige Technologien Nr. 53 (2004).
- [ZTC-Bd 55, 2004] H. Eickenbusch, A. Hoffknecht, D. Holtmannspötter, D. Wechsler, Technologiefrüherkennung – Selbstorganisation: Fachgespräch, Analyse, Ausblick, Zukünftige Technologien Nr. 55 (2004).
- [ZTC-Bd 63, 2006] A. Hoffknecht, O. Teichert, Nutzung der Nanotechnologie für sicherheitstechnische Anwendungen, Zukünftige Technologien Nr. 63 (2006).
- [ZTC-Bd 72, 2007] L. Brand, H. Eickenbusch, A. Hoffknecht, O. Krauß, D. Pohle, A. Zweck, Innovations- und Marktpotenzial neuer Werkstoffe - Monitoringbericht 2007, Zukünftige Technologien Nr. 72 (2007).
- [ZTC-Bd 76, 2008] V. Grimm, C. Glauner, H. Eickenbusch, A. Zweck; Wasserknappheit & Technologie - Übersichtsstudie; Zukünftige Technologien Nr. 76 (2008).
- [ZTC-Bd, 2009] L. Brand, H. Eickenbusch, A. Hoffknecht, Innovations- und Marktpotenziale neuer Werkstoffe - Monitoringbericht 2008 (im Druck, 2009).
- [Zyvex, 2005] <http://www.zyvex.com/News/mediacoverage.html>, Pressemitteilung