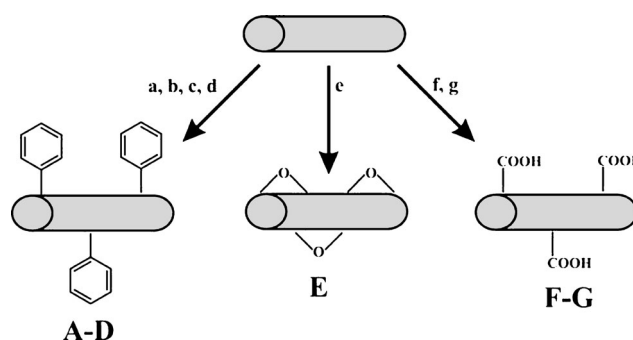


Statistische Raman-Spektroskopie – eine Methode zur Charakterisierung von kovalent funktionalisierten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren**

Ferdinand Hof, Sebastian Bosch, Jan M. Englert, Frank Hauke und Andreas Hirsch*

Die kovalente Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs)^[1] spielt eine tragende Rolle in der Kohlenstoffallotrop-Forschung. Etliche Hürden, wie die Aggregation, die geringe Löslichkeit und die schwierige Prozessierbarkeit von SWNTs, können durch Funktionalisierung überwunden werden, um den Einsatz von SWCNTs als Bausteine in Hochleistungsmaterialien zu ermöglichen. Die chemische Funktionalisierung bietet zudem die Möglichkeit, die außergewöhnlichen Eigenschaften der Nanoröhren mit denen anderer Materialien zu verknüpfen und eine Stofftrennung bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften zu erzielen. Es sind bereits einige Reaktionen in der Literatur beschrieben, bei denen ein bevorzugter Angriff der Addenden entweder an metallischen oder halbleitenden SWCNTs erfolgt.^[2] Vor kurzem wurde in unserer Gruppe eine selektive Carboxylierung von halbleitenden Nanoröhren unter modifizierten Birch-Bedingungen entwickelt.^[3] Eine effektive Stofftrennung von metallischen und halbleitenden SWCNTs im großen Maßstab ist allerdings immer noch eine zentrale Herausforderung in der Chemie der Kohlenstoffnanoröhren. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass bislang keine Analysemethode verfügbar ist, die zuverlässige und direkte Erkenntnisse über den Funktionalisierungsgrad, die Homogenität und die elektronische Selektivität der gesamten Probe liefert. Obwohl die konventionelle Raman-Spektroskopie wichtige Informationen über kovalent modifizierte SWCNTs liefern kann, mangelt es an einer quantitativen Aussage über die Verteilung der Eigenschaften innerhalb der gesamten Probe, da an verschiedenen Punkten einer Probe gemessene Raman-Spektren erheblich variieren können (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Dies kann zu massiven Fehlinterpretationen führen. Wir berichten hier über die Anwendungen der Raster-Raman-Mi-

kroskopie mit statistischer Analyse für die eindeutige Charakterisierung von kovalent funktionalisierten SWCNTs. Die Einführung von Raman-Defekt- (*RDI*), Raman-Homogenitäts- (*RHI*) und Raman-Selektivitäts-Indizes (*RSI*) ermöglicht es, eine direkte und eindeutige Aussage über den Grad der Funktionalisierung sowie über die Homogenität und die Selektivität der zugrundeliegenden Funktionalisierungssequenz zu treffen. Diese Quantifizierung wurde anhand einer Vielzahl von unterschiedlich funktionalisierten Reaktionsprodukten verifiziert (Schema 1).



Schema 1. Modellsysteme für die statistische Raman-Analyse.

a–e) Umsetzung von SWCNTs mit BDT^[2a] nach unterschiedlicher Aktivierung: a) modifizierte Birch-Reduktion, b) 20 min Ultraschallbehandlung von neutralen SWCNTs in Cyclohexylpyrrolidon (CHP) und anschließende Addition von BDT, c) 20 min Ultraschallbehandlung von neutralen SWCNTs in THF und anschließende Addition von BDT, d) Umsetzung mit BDT während 10 min Ultraschallbehandlung; e) Epoxidierung von SWCNTs^[7] mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) nach 20 min Ultraschallbehandlung in CHP. f, g) Carboxylierung von SWCNTs mit CO₂ nach unterschiedlicher Aktivierung: f) modifizierte Birch-Reduktion,^[3] g) nach Reduktion in einer Na/K-Legierung und 20 min Ultraschallbehandlung in THF.

Der Fokus lag zunächst auf der Datenanalyse eines Reaktionsprodukts, das durch eine neuartige Funktionalisierungssequenz erhalten wurde. Dabei handelt es sich um die nasschemische Behandlung von negativ geladenen SWCNTs mit Phenyldiazoniumtetrafluoroborat (BDT) (Schema 1 a und Abbildung 1 a). Die Ergebnisse wurden anschließend mit denen anderer Funktionalisierungssequenzen verglichen. Die Reduktion der SWCNTs wurde nach unseren modifizierten Birch-Bedingungen^[4] mit Lithium in flüssigem Ammoniak und THF als Cosolvens durchgeführt. Nach der Verflüchtigung des Ammoniaks wurde das Diazoniumsalz vorsichtig zu den negativ geladenen Nanoröhren gegeben und schließlich wässrig aufgearbeitet. Verglichen mit der Diazoniumchemie

[*] F. Hof, S. Bosch, J. M. Englert, F. Hauke, Prof. Dr. A. Hirsch
Department Chemie und Pharmazie & Zentralinstitut für Neue
Materialien und Prozesstechnik (ZMP)
Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: andreas.hirsch@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.zmp.uni-erlangen.de>

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, SFB 953, Projekt A1 „Synthetic Carbon Allotropes“), dem Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM), dem European Research Council (ERC; Grant 246622 GRAPHENOCHEM) und der Graduate School Molecular Science (GSMS) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204791> zu finden.

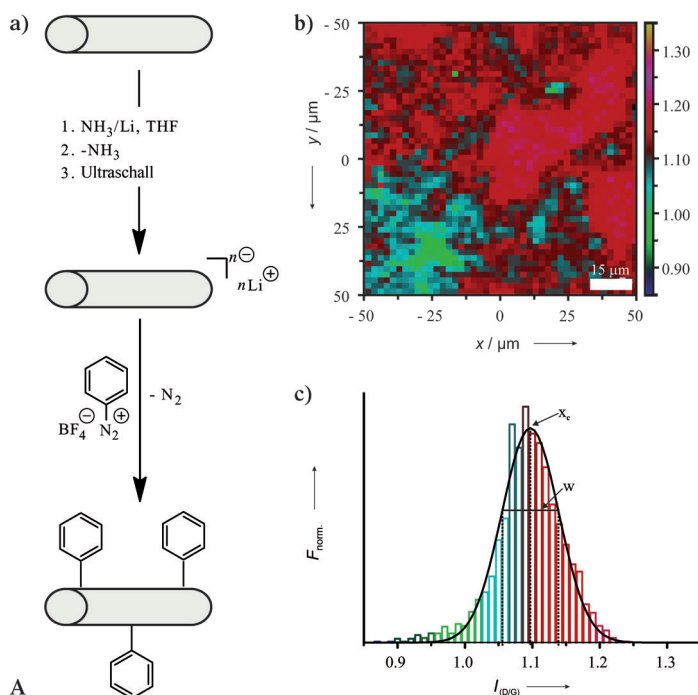


Abbildung 1. a) Arylierung von SWCNTs durch Reduktion und anschließende Reaktion mit Diazoniumsalz liefert Produkt **A**. b) Raster-Raman-Karte; $10000\ \mu\text{m}^2$, 2500 Spektren, Anregungswellenlänge 532 nm (die unterschiedlichen Farben kodieren die räumlich aufgelösten $I_{\text{D(G)}}$ -Werte, d. h. das Verhältnis der Intensitäten der D- und G-Bandenmaxima). c) Histogramm der (normalisierten) Häufigkeit F_{norm} der $I_{\text{D(G)}}$ -Werte. Die schwarze Kurve entspricht dem entsprechenden Fit bezüglich des quadratischen Mittelwertes; die Farben entsprechen den räumlich aufgelösten $I_{\text{D(G)}}$ -Werten in der Raman-Karte. Das Maximum (x_c) ist ein Maß für den mittleren Grad der Funktionalisierung, die Breite (w) korreliert mit der Probenhomogenität.

an neutralen SWCNTs, die von Tour et al.^[5] eingeführt wurde, war aufgrund der Coulomb-Anziehung der negativ geladenen Nanoröhrchen und der positiv geladenen Diazoniumspezies eine gesteigerte Effizienz dieser Addition zu erwarten.

Das Reaktionsprodukt **A** wurde durch Thermogravimetrie (TG)/Massenspektrometrie (MS) (Abbildung S2) und statistische Raman-Spektroskopie analysiert. Zu diesem Zweck wurden Flächen von $10000\ \mu\text{m}^2$ gerastert, was in diesem Fall einer Anzahl von 2500 Spektren entspricht (Abbildung 1 b). Da die Intensität der D-Bande ein Maß für den Grad der durch kovalente Funktionalisierung eingeführten sp^3 -Defekte ist,^[6] wurde das $I_{\text{D(G)}}$ -Verhältnis jedes Punktspektrums bestimmt und deren Häufigkeit in einem Histogramm aufgetragen (Abbildung 1 c). Das Histogramm lässt sich durch eine Gauß-Verteilung beschreiben, mit einem Maximum x_c und einer Breite w von $\pm\sigma$. Die Standardabweichung des Datensatzes, $\pm\sigma$, ist ein Maß für die Homogenität der D-Banden-aktiven Defekte.

Eine noch umfassendere Aussage erhält man beim Vergleich der Daten aus drei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (532, 633 und 785 nm) (Abbildung 2), da dadurch eine zusätzliche Aussage über die elektronische Selektivität erhalten wird. So ergibt sich für das Produkt **A** ein viel höheres x_c bei 532 nm, wo überwiegend metallische SWCNTs resonant angeregt werden, als bei 785 nm, wo hauptsächlich

halbleitende SWCNTs resonant sind. Eine intermediäre Situation ergibt sich bei der Anregung bei 633 nm, wo beide Spezies gleichzeitig angeregt werden. Die stark unterschiedlichen mittleren $I_{\text{D(G)}}$ -Werte lassen auf eine ausgeprägte Selektivität in Richtung einer bevorzugten Funktionalisierung von metallischen SWCNTs schließen.

Für die Quantifizierung der Reaktion führen wir nun die Indizes *RDI*, *RHI* und *RSI* ein. Der Raman-Defekt-Index (*RDI*) kann direkt aus den jeweiligen Gauß-Verteilungen erhalten werden, indem man die Häufigkeiten von $I_{\text{D(G)}}^{532}$ vs. $I_{\text{D(G)}}^{785}$ aufträgt (Abbildung 3). Er ist definiert als die Länge des Vektors zwischen dem Ursprung und (x_c^{532}, x_c^{785}) [Gl. (1)]. Für das Reaktionsprodukt **A** (Abbildung 1 a) ergibt sich ein $RDI_{\text{(A)}}$ -Wert von 1.15, während der *RDI* des Ausgangsmaterials **P** ($RDI_{\text{(P)}}$) nur 0.15 beträgt.

$$RDI_{\text{(A)}} = |\vec{a}| = \sqrt{(x_c^{532})^2 + (x_c^{785})^2} \quad (1)$$

Ein Maß für die Probenhomogenität ist der zweite charakteristische Parameter *RHI*, der aus den jeweiligen Standardabweichungen erhalten wird. Er ist definiert als das reziproke Produkt von w^{532} und w^{785} [Gl. (2)]. Die Exponenten kennzeichnen die Wellenlängen, bei denen entweder metallische oder halbleitende SWCNTs resonant angeregt werden. Wie in Abbildung 3 ersichtlich, zeigt das Ausgangsmaterial mit einem $RHI_{\text{(P)}} = 710.3$ eine wesentlich homogenere Materialverteilung bezüglich der Defektdichte als das Reaktionsprodukt **A** mit einem $RHI_{\text{(A)}} = 88.7$. Dies spiegelt deutlich eine Abnahme der Probenhomogenität nach Funktionalisierung wider.

$$RHI_{\text{(A)}} = (w^{532} \times w^{785})^{-1} \quad (2)$$

Der Raman-Selektivitäts-Index (*RSI*) ist definiert als der Winkel zwischen den Vektoren des Ausgangsmaterials und der funktionalisierten Probe [Abbildung 3, Gl. (3)]. Handelt es sich um eine selektive Funktionalisierung eines bestimmten elektronischen Typs, so befindet sich der entsprechende

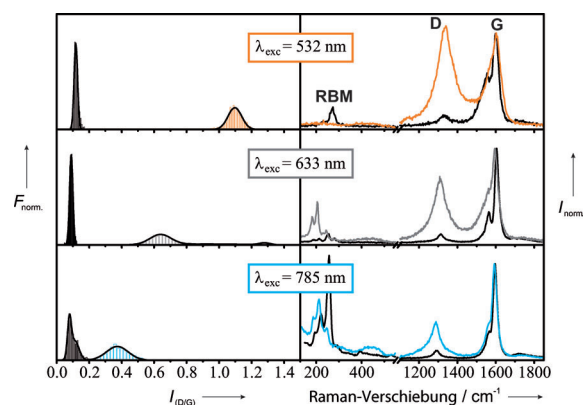


Abbildung 2. Raman-Analyse des Reaktionsprodukts **A** bei drei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Links: $I_{\text{D(G)}}$ -Histogramme des Ausgangsmaterials (schwarz) und der funktionalisierten Probe **A**; rechts: Medianspektren der jeweiligen Histogramme.

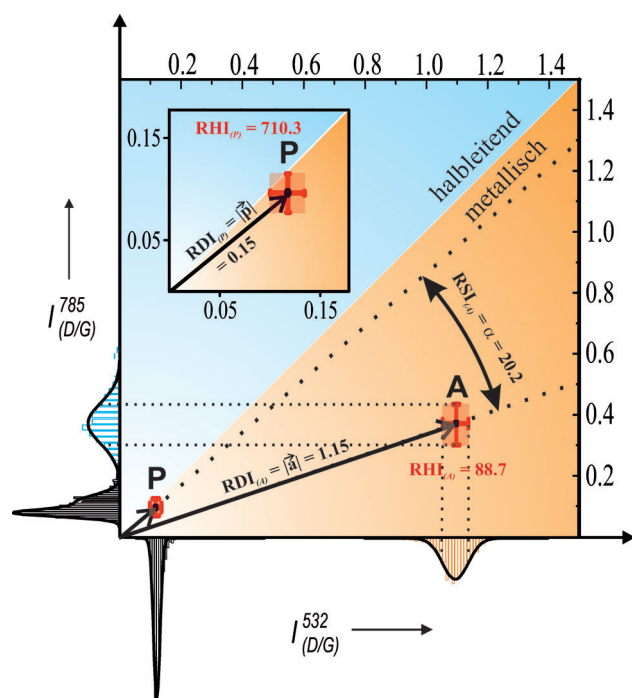


Abbildung 3. 2D-Darstellung einer statistischen Raman-Analyse des Reaktionsprodukts **A** verglichen mit dem Ausgangsmaterial **P** bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm (metallisch) und 785 nm (halbleitend). Die Längen der Vektoren entsprechen dem Raman-Defekt-Index (*RDI*) bei den entsprechenden Anregungswellenlängen. Die roten Kreuze kennzeichnen die Standardabweichungen, deren reziprokes Produkt dem Raman-Homogenitäts-Indizes (*RHI*) entspricht und als rot schattierte Rechtecke dargestellt sind. Der Winkel α beschreibt den Raman-Selektivitäts-Index (*RSI*). Präferenzen nach elektronischem Typ finden sich in den orange (metallisch) und blau schattierten (halbleitend) Bereichen.

RDI-Vektor entweder im metallischen oder halbleitenden Bereich. Die Größe des *RSI* ist ein Maß für den Grad der elektronischen Selektivität. Im Fall der Reaktion **A** (Abbildung 1 a) befindet sich der $RSI_{(A)}$ -Vektor im metallischen Bereich mit einem Winkel von 20.2°.

$$RSI_{(A)} = a = \arccos\left(\frac{\vec{p}\vec{a}}{|\vec{p}||\vec{a}|}\right) \quad (3)$$

Die Bestimmung dieser Raman-Indizes erlaubt nun eine einfache Analyse von Additionsreaktionen an Kohlenstoffnanoröhren. Dies wird im Folgenden anhand eines Vergleichs der Reaktionsprodukte **B–G** (Abbildung 4, Tabelle 1) dargestellt, die aus den Reaktionen in Schema 1 erhalten wurden (für entsprechende Raman-Daten vgl. Hintergrundinformationen, Abbildungen S3–S8).

Kohlenstoffnanoröhren können mit Diazoniumverbindungen sowohl lösungsmittelfrei^[8] als auch in wässrigen^[4b] oder organischen^[9] Medien funktionalisiert werden, wobei mit tensidstabilisierten Nanoröhren eine bevorzugte Selektivität für metallische SWCNTs beobachtet werden konnte.^[2a] Es ist naheliegend, dass eine ausgeprägte Individualisierung der Kohlenstoffnanoröhren eine Voraussetzung für eine selektive Funktionalisierung ist. Daher werden verschiedene

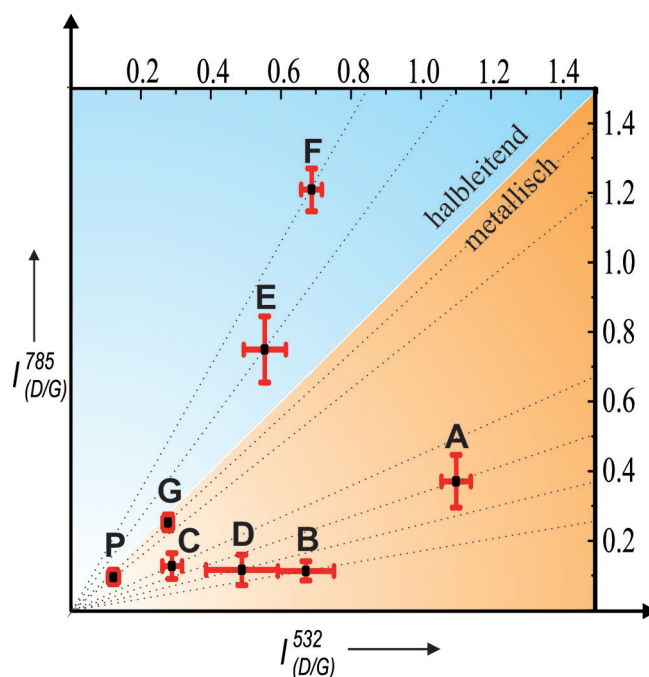


Abbildung 4. 2D-Darstellung statistisch ausgewerteter Raman-Karten der Reaktionsprodukte **A–G** (siehe Schema 1) im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial **P**. *RDI*-, *RSI*- und *RHI*-Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Raman-Indizes der Reaktionsprodukte **A–G**.

	A	B	C	D	E	F	G
<i>RDI</i>	1.15	0.67	0.31	0.50	0.93	1.39	0.37
<i>RSI</i>	20.2	29.2	14.7	25.3	14.9	21.7	3.9
<i>RHI</i>	88.7	198.1	330.1	64.1	45.0	171.1	1113.4

Aktivierungsschritte für die Bildung entbündelter SWCNTs hier verglichen. Wie sich herausstellte, ergeben sich für die Reaktionsprodukte **B, C** und **D** (Schema 1, Tabelle 1), die aus der Reaktion von neutralen SWCNTs mit BDT gebildet werden, erheblich niedrigere *RDI*-Werte als für die Umsetzung von negativ geladenen Nanoröhren. Des Weiteren variieren diese Werte auch in Abhängigkeit von den Dispergierungsbedingungen. Dies bestätigt die Vermutung, dass ein hoher Grad an Entbündelung für eine effiziente und homogene Funktionalisierung notwendig ist. Eine effektive Individualisierung konnte bereits mit Cyclohexylpyrrolidon (CHP) erreicht werden,^[10] was sich auch in dem relativ hohen *RDI*-Wert von **B** zeigt (Tabelle 1). Eine Entbündelung wird ebenfalls durch Ultraschallbehandlung erleichtert (Schema 1, **D**) und führt so zu erhöhten *RDI*-Werten. Dies ist für die gezeigten Beispiele auch von gesteigerten *RSI*-Werten begleitet (Tabelle 1), sodass sowohl der Grad der Funktionalisierung als auch die Selektivität einer vergleichbaren Reaktion maßgeblich vom Grad der Entbündelung abhängen.^[3]

Für die meisten kovalenten Funktionalisierungen von SWCNTs konnte bisher keine Präferenz bezüglich einer elektronischen Spezies berichtet werden. Mithilfe der hier vorgestellten, leicht zugänglichen Analyse lassen sich jedoch auch nur minimale elektronische Präferenzen detektieren,

welche durch die entsprechenden *RSI*-Werte darstellbar sind (Tabelle 1, Abbildung 4). So konnten wir z.B. bei der Epoxidierung von SWCNTs mit 3-Chlorperoxybenzoesäure (*m*-CPBA) in CH_2Cl_2 ^[7] eine geringfügige Selektivität von **E** auf halbleitende Nanoröhren in CHP feststellen. Während die Carboxylierung von reduzierten SWCNTs in einer Na/K-Legierung (Schema 1, **G**) keine Selektivität und nur einen geringen Grad an Funktionalisierung zeigte, ergab sich für die Funktionalisierung mit CO_2 unter modifizierten Birch-Bedingungen (Schema 1, **F**) der höchste Grad an Funktionalisierung mit einer Selektivität auf halbleitende SWCNTs (Tabelle 1, Abbildung 4). Dies bestätigt unsere Untersuchungen zur Carboxylierung von SWCNTs,^[3] in denen wir zeigen konnten, dass eine effiziente Entbündelung einen ausgeprägten Effekt auf das Ergebnis einer Funktionalisierung hat. Ebenso bezeichnend ist die herabgesetzte Probenhomogenität bei steigendem Funktionalisierungsgrad, was sich in der Abnahme der *RHI*-Werte verdeutlicht.

Zusammenfassend haben wir ein effizientes Konzept eingeführt, um kovalente Additionsreaktionen an SWCNTs in Bezug auf Funktionalisierungsgrad, Homogenität und elektronischer Selektivität zu klassifizieren. Diese auf einer statistischen Raman-Analyse basierende Methode wird hilfreich für die systematische Entwicklung neuer Funktionalisierungskonzepte sein, welche z.B. die effiziente Isolierung von metallischen oder halbleitenden SWCNTs ermöglichen sollten. Dies ist wiederum die Grundlage für die Anwendung von SWCNTs in zukünftigen elektronischen Bauelementen.

Experimentelles

Raman-spektroskopische Studien wurden an einem konfokalen Raman-Mikroskop (Horiba LabRAM Aramis) mit einem Olympus-LMPlanFL-Objektiv (100 μm , NA 0.80) bei drei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (532, 633 und 785 nm) durchgeführt. Die Größe des Laserfokus betrug ca. 1 μm . Die Laserenergie wurde so gering wie möglich gehalten, um strukturelle Beschädigungen der Proben zu vermeiden: 240 μW (532 nm), 114 μW (622 nm) und 3 mW (785 nm). Die Spektren wurden mit einer CCD-Kamera bei -70°C in einem Bereich von 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ mit einem Inkrement von 2 μm aufgenommen. Je nach Anregung wurden unterschiedliche Gitter verwendet (532 und 633: 600 grooves/mm; 785 nm: 300 grooves/mm).

Der SWIFT-Modus gewährleistete dabei geringe Integrationszeiten. Die Proben wurden mit einem automatisierten xy-Rastertisch bewegt. Weitere Details finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 19. Juni 2012

Online veröffentlicht am 25. Oktober 2012

Stichwörter: Funktionalisierung · Kohlenstoffallotrope · Nanoröhren · Raman-Spektroskopie · Statistische Verfahren

- [1] a) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853; b) Z. Chen, W. Thiel, A. Hirsch, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 93; c) J. L. Bahr, J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1952; d) C. A. Dyke, J. M. Tour, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11151.
- [2] a) M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, *Science* **2003**, *301*, 1519; b) R. Graupner, J. Abraham, D. Wunderlich, A. Vencelová, P. Lauffer, J. Röhr, M. Hundhausen, L. Ley, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6683; c) C. D. Doyle, J.-D. R. Rocha, R. B. Weisman, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6795; d) W.-J. Kim, N. Nair, C. Y. Lee, M. S. Strano, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7326; e) G. Schmidt, A. Fioramo, V. Derycke, J.-P. Bourgoin, P. Chenevier, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1415.
- [3] B. Gebhardt, F. Hof, C. Backes, M. Müller, T. Plocke, J. Maultzsch, C. Thomsen, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19459.
- [4] a) J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536; b) C. A. Dyke, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1215.
- [5] B. Gebhardt, Z. Syrgiannis, C. Backes, R. Graupner, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7985.
- [6] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3190.
- [7] D. Ogrin, J. Chattopadhyay, A. K. Sadana, W. E. Billups, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11322.
- [8] C. A. Dyke, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156.
- [9] J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823.
- [10] S. D. Bergin, Z. Sun, P. Streich, J. Hamilton, J. N. Coleman, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *114*, 231.