

MatWerk

RESEARCH

Frieder Ostermaier

Krümmungssensitive Biomembransensoren

Ein Aufbau mit Kohlenstoffnanoröhren



MATWERK
Materialwissenschaft
und Werkstofftechnik



Springer

MatWerk

Edited by

Dr.-Ing. Frank O. R. Fischer (Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V.)
Frankfurt am Main, Deutschland

Die inhaltliche Zielsetzung der Reihe ist es, das Fachgebiet „Materialwissenschaft und Werkstofftechnik“ (kurz MatWerk) durch hervorragende Forschungsergebnisse bestmöglich abzubilden. Dabei versteht sich die Materialwissenschaft und Werkstofftechnik als Schlüsseldisziplin, die eine Vielzahl von Lösungen für gesellschaftlich relevante Herausforderungen bereitstellt, namentlich in den großen Zukunftsfeldern Energie, Klima- und Umweltschutz, Ressourcenschonung, Mobilität, Gesundheit, Sicherheit oder Kommunikation. Die aus der Materialwissenschaft gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen die Herstellung technischer Werkstoffe mit neuen oder verbesserten Eigenschaften. Die Eigenschaften eines Bauteils sind von der Werkstoffauswahl, von der konstruktiven Gestaltung des Bauteils, dem Herstellungsprozess und den betrieblichen Beanspruchungen im Einsatz abhängig. Dies schließt den gesamten Lebenszyklus von Bauteilen bis zum Recycling oder zur stofflichen Weiterverwertung ein. Auch die Entwicklung völlig neuer Herstellungsverfahren zählt dazu. Ohne diese stetigen Forschungsergebnisse wäre ein kontinuierlicher Fortschritt zum Beispiel im Maschinenbau, im Automobilbau, in der Luftfahrtindustrie, in der chemischen Industrie, in Medizintechnik, in der Energietechnik, im Umweltschutz usw. nicht denkbar. Daher werden in der Reihe nur ausgewählte Dissertationen, Habilitationen und Sammelbände veröffentlicht. Ein Beirat aus namhaften Wissenschaftlern und Praktikern steht für die geprüfte Qualität der Ergebnisse. Die Reihe steht sowohl Nachwuchswissenschaftlern als auch etablierten Ingenieurwissenschaftlern offen.

It is the substantive aim of this academic series to optimally illustrate the scientific fields “material sciences and engineering” (MatWerk for short) by presenting outstanding research results. Material sciences and engineering consider themselves as key disciplines that provide a wide range of solutions for the challenges currently posed for society, particularly in such cutting-edge fields as energy, climate and environmental protection, sustainable use of resources, mobility, health, safety, or communication. The findings gained from material sciences enable the production of technical materials with new or enhanced properties. The properties of a structural component depend on the selected technical material, the constructive design of the component, the production process, and the operational load during use. This comprises the complete life cycle of structural components up to their recycling or re-use of the materials. It also includes the development of completely new production methods. It will only be possible to ensure a continuous progress, for example in engineering, automotive industry, aviation industry, chemical industry, medical engineering, energy technology, environment protection etc., by constantly gaining such research results. Therefore, only selected dissertations, habilitations, and collected works are published in this series. An advisory board consisting of renowned scientists and practitioners stands for the certified quality of the results. The series is open to early-stage researchers as well as to established engineering scientists.

Herausgeber/Editor:

Dr.-Ing. Frank O. R. Fischer (Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V.)
Frankfurt am Main, Deutschland

Frieder Ostermaier

Krümmungssensitive Biomembransensoren

Ein Aufbau mit
Kohlenstoffnanoröhren

Mit einem Geleitwort von
Prof. Dr. rer. nat. et Ing. habil. Michael Mertig

 Springer

Frieder Ostermaier
Dresden, Deutschland

Zugl.: Dissertation Technische Universität Dresden, 2014

MatWerk

ISBN 978-3-658-11925-6

ISBN 978-3-658-11926-3 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-658-11926-3

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer

© Springer Fachmedien Wiesbaden 2016

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Fachmedien Wiesbaden ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media (www.springer.com)

Geleitwort

Die spezifische Detektion der Wechselwirkungen zwischen einzelnen Biomolekülen sowie deren Interaktion mit chemischen Wirkstoffen nimmt heute in der medizinischen und insbesondere in der pharmakologischen Forschung einen sehr hohen Stellenwert ein. Dabei ist neben dem Nachweis der spezifischen Bindung selbst vor allem die Bestimmung von Bindungskinetiken von großer Bedeutung. Mit dieser Aufgabenstellung wurde eine Vielzahl von Sensoren in den letzten Jahren entwickelt, deren Signale über verschiedenste Wandlerprinzipien ausgelesen werden. Zu letztem gehören vor allem optische, elektrische und mechanische Methoden der Signalauswertung, wobei bei allen Sensorentwicklungen stets das Erreichen von möglichst hoher Sensitivität, Selektivität und Langzeitstabilität im Vordergrund steht. Außerdem rückt zunehmend das Interesse an Miniaturisierung der Sensoren in den Fokus des wissenschaftlich-technischen Interesses, um die Detektion hochgradig parallel und mit geringsten Analytenmengen durchführen zu können.

Die hier vorliegende Dissertationsschrift von Herrn Dr. Ostermaier zielt insgesamt auf die Anwendung von Kohlenstoffnanoröhren für die Untersuchung neuartiger Fragestellungen in der biologischen Sensorik, insbesondere für die Untersuchung von Membranproteinen. Diese spielen in der belebten Natur eine bedeutende Rolle, da sie den Transport von Ionen und Molekülen durch die Zellmembran hindurch - d.h. von einem Kompartiment in ein benachbartes - ermöglichen und steuern. Es besteht daher ein besonderes Interesse, die spezifische Funktion einzelner Membranproteine *in vivo* bzw. *in vitro* zu untersuchen.

Den Ansatz, den Herr Dr. Ostermaier in den seiner Dissertationsschrift zugrunde liegenden experimentellen Arbeiten wählt, beruht originär auf dem Aufbau von Kohlenstoffnanoröhren-basierten Feldeffekttransistoren (FET) als elektrische Wandlerelemente. Kohlenstoffnanoröhren (engl.: carbon na-

notubes = CNT) stellen eindimensionale Leiter dar, deren spezifische Eigenschaften von ihren geometrischen Parametern wie Durchmesser und Chiralität abhängen. Der Aufbau von Feldeffekttransistoren erfordert daher den Einsatz von halbleitenden Röhren, was voraussetzt, dass Röhren mit bestimmten Chiralitäten aus einem Syntheseprodukt, in dem eine Vielzahl von Chiralitäten in der Regel statistisch verteilt vorliegen, aussortiert werden müssen. Mit Hilfe von sortierten Röhren können dann über Dielektrophorese Transistoren assembliert werden, deren Kanal für einen Analyten zugänglich ist und die deshalb als hoch sensitive Biosensoren verwendet werden können.

Die vorliegende Arbeit widmet sich anfangs diesen zwei, für den eigentlichen Sensoraufbau sehr wichtigen Schritten. Danach wird eine Modellbiomembran in Form einer substratgestützten Lipiddoppelschicht aufgebracht, die an den Stellen, wo die Kohlenstoffnanoröhren abgeschieden wurden, eine starke Krümmung aufweist. Die besondere Idee der Arbeit besteht darin, dass diese Orte für die Anreicherung von krümmungssensitiven Membranproteinen genutzt werden, wodurch die zu untersuchenden Proteine quasi in einem „Selbstassemblierungsschritt“ genau dort lokalisiert werden, wo sie dann vermessen werden sollen.

Aus den von Dr. Ostermaier in seiner Dissertationsschrift vorgestellten Arbeiten erscheinen mir zwei als besonders hervorhebenswert. Diese betreffen das Sortieren bzw. die quantitative Charakterisierung des Sortierschritts und die Analyse der Mobilität der Membranproteine in eingeschränkten Geometrien.

UV/VIS-Spektroskopie ist eine in der Literatur häufig verwendete Methode zur Charakterisierung von Dispersionen einwandiger CNT, wobei die Interpretation der Spektren jedoch zumeist nur qualitativen Charakter besitzt. Herr Dr. Ostermaier kombiniert deshalb diese Methode mit Photolumineszenzmessungen. Er hat eine Methode entwickelt, die zum ersten Mal optische Übergangsmatrixelemente der Absorption nutzt, um die Anteile einzelner Chiralitäten in der Probe zu bestimmen. Die Methode erlaubt nach einmaliger Photolumineszenzmessung oder bei guter Kenntnis der Durchmesser- und Chiralitätsverteilung routiniert und mit nur einer Messung des UV/VIS-Spektrums, den metallischen bzw. halbleitenden Anteil zu quantifizieren. Falls nur wenige Chiralitäten vertreten sind, wie beispielsweise bei Proben aus selek-

tivem Wachstum bezüglich des Durchmessers, können sogar die Anteile einzelner Chiralitäten direkt bestimmt werden.

Um die Mobilität der Proteine in den substratunterstützten Doppellipidschichten zu bestimmen, hat er erfolgreich Experimente zur Fluoreszenzregeneration nach Photobleichung (engl.: fluorescent recovery after photobleaching = FRAP) durchgeführt. Zur Interpretation der Messwerte in den Elektrodenanordnungen mit Diffusionsbarrieren hat er ein Beschreibungsmodell entwickelt, welches ihm erlaubt, den Einfluss der dabei vorliegenden eingeschränkten Geometrien zu berücksichtigen.

Diese und weitere von ihm entwickelte und eingesetzte Methoden haben zum Teil Pilotcharakter und weisen ein hohes Potenzial für weiterführende Untersuchungen und zur Charakterisierung weiterer Systeme auf. Ich kann deshalb das Studium seiner vorgelegten Dissertationsschrift uneingeschränkt empfehlen.

Dresden

Prof. Dr. rer. nat. et Ing. habil. Michael Mertig

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe ‚BioNanotechnologie und Strukturbildung‘ unter der Leitung von Prof. Michael Mertig. Ich möchte ihm dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, sehr unabhängig an diesem spannenden Thema zu arbeiten. Für fachliche Fragen und Diskussionen stand er mir immer zur Seite und seine Ideen und Ratschläge haben mir stets weitergeholfen.

Prof. G. Gerlach möchte ich stellvertretend für alle Professoren danken, die sich für das Graduiertenkolleg ‚Bio- und Nanotechnologien für das Packaging elektronischer Systeme‘ engagieren, da das Graduiertenkolleg nicht nur viel Freude bereitet hat bei den gemeinsamen Veranstaltungen, sondern weil es durch die interdisziplinäre Vernetzung die Basis für ein erfolgreiches Arbeiten am eigenen Thema geschaffen hat. In diesem Zuge möchte ich auch der deutschen Forschungsgesellschaft DFG für die finanzielle Unterstützung in Form eines Stipendiums danken.

Prof. G. Rödel, Dr. Kai Ostermann und Stefan Hennig von der Professur für Allgemeine Genetik gilt Dank für das Vertrauen in die vorgestellte Idee zur Untersuchung von krümmungssensitiven Proteinen und besonderer Dank für die aufwendige Synthese des Proteins. Ich kann nur erahnen, wieviel Arbeit wirklich dafür notwendig war.

Dr. Suzanne Balko vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V. möchte ich für viele Stunden Hilfe im Zusammenhang mit FRAP-Messungen und der Assemblierung von SLB danken.

Kristian Schneider kann ich nicht genug dafür danken, dass er meine trockene Idee von der spezifischen Funktionalisierung eines SLB-FET-Sensors zur Untersuchung von krümmungssensitiven Proteinen hat experimentell gedeihen lassen. Vielleicht kann ich dich mal auf einen Kaffee einladen.

Dr. Oliver Jost vom Fraunhofer IWS, Dresden möchte ich für die Bereitstellung von *arc discharge*-SWCNT danken.

Prof. Eychmüller und seinen Mitarbeitern Stefanie Gabriel, Lydia Bahrig und Jan Poppe danke ich für die Unterstützung bei der Photolumineszenzmessung, wo ich dem Messgerät vollkommen neue Fehlermeldungen entlocken konnte.

Jan Voigt möchte ich für die Instandhaltung geschundener Geräte danken und für das Verständnis, wenn der Labordienst vergessen wurde.

Dr. Juliane Posseckardt danke ich für die Einführung in die wunderbare Welt der CNT, der SLB und das kritische Lesen meiner Arbeit.

Evgeni Sperling möchte ich für die unsäglich zeitigen Termine für die Rasterelektronenmikroskopie danken. Ebenso gilt großer Dank der gesamten Arbeitsgruppe, in der alle immer bereit waren für einen Ratschlag, eine Diskussion oder einen Kaffee. Die Arbeit mit euch hat unglaublich viel Freude bereitet. Besonderer Dank gilt dabei Mathias Lakatos für das wiederholte Lesen der Arbeit und viele, viele nützliche Tipps und Hinweise.

Frau Ines Kube und Frau Dr. Bärbel Knöfel danke ich dafür, dass sie mir den Rücken frei gehalten haben, was Verträge, Bestellungen und vieles mehr betraf.

Beate Katzschner danke ich dafür, dass sie immer die Chemikalie oder das Hilfsmittel da hat, das einem fehlt, und für die Plätzchen!!!

Meiner Freundin möchte ich ganz herzlich danken dafür, dass sie soviel Verständnis hatte, wenn es im Labor besonders zeitig los ging oder besonders lange dauerte und für die Motivation und Erbauung, wenn es mal nicht so gut lief.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung während der gesamten Zeit meines Studiums.

Meinen befreundeten Musikern und Bandkollegen danke ich dafür, dass ich mit euch so hervorragend abschalten konnte, um am nächsten Tag wieder voll und ganz bei der Sache zu sein.

Zu guter Letzt möchte ich dem Springer Verlag recht herzlich für die Unterstützung bei der Veröffentlichung meiner Dissertationschrift danken.

Dresden

Frieder Ostermaier

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Synthese von Kohlenstoffnanoröhren	5
2.2	Strukturelle Eigenschaften von CNT	9
2.3	Optische Eigenschaften von CNT	15
2.3.1	Zustandsdichte	15
2.3.2	UV/VIS/NIR	20
2.3.3	Photolumineszenz	24
2.4	Dispergierung von CNT	29
2.4.1	Verwendung von Tensiden	30
2.4.2	Verwendung von ssDNA	36
2.4.3	Verwendung organischer Lösungsmittel	36
2.5	Sortierung von CNT	38
2.5.1	Dielektrophoretisch mikrofluidische Separation	38
2.5.2	Dichtegradientenzentrifugation	42
2.5.3	Chromatographische Methoden	42
2.5.4	Thermodynamik der Gel-Chromatographie	46
2.6	Assemblierung von CNT-FET	49
2.7	Dielektrophorese	50
2.8	Biomembranen	53
2.9	SWCNT-Biosensoren	56
2.10	Fluoreszenzregeneration	58
3	Materialien und Methoden	63
3.1	Aufbereitung der Kohlenstoffnanoröhren	63
3.1.1	Material	63
3.1.2	Dispergierung	64

3.1.3	Optische Charakterisierung	64
3.2	Aufbau der Sensorplattform	71
3.2.1	Gel-Chromatographie	73
3.2.2	Lithographie	73
3.2.3	Dielektrophorese	75
3.2.4	Assemblierung von SLB	75
3.2.5	Inkubation des SLB mit Molekülen oder Proteinen	78
3.2.6	Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen	81
4	Resultate	83
4.1	Charakterisierung der CNT	83
4.1.1	HiPCO-Dispersion	84
4.1.2	CoMoCAT-Dispersion	89
4.1.3	(6,5) CoMoCAT-Dispersion	94
4.1.4	<i>arc discharge</i> -Dispersion	99
4.2	Chromatographische Sortierung von CNT	102
4.2.1	Sortierung - der Überladungseffekt	103
4.2.2	Vorbemerkung zur Gel-Chromatographie	107
4.2.3	HiPCO-Sortierung	108
4.2.4	CoMoCAT-Sortierung	109
4.2.5	(6,5) CoMoCAT-Sortierung	110
4.2.6	Zur Sortierung von <i>arc discharge</i> -SWCNT	113
4.3	Direkte FET-Assemblierung	114
4.4	SLB-Assemblierung und Charakterisierung	117
4.4.1	FRAP mit und ohne räumliche Beschränkung	117
4.4.2	Berechnungen zu FRAP-Experimenten	122
4.5	SLB-Krümmung	127
5	Resumee	133
	Literaturverzeichnis	137
	Abkürzungsverzeichnis	147
	Zeichenerklärung	149

Anhang	153
1 Optische Eigenschaften von SWCNT	153
2 Tabellarische Zusammenstellung der Matrixelemente . . .	159
3 Charakterisierung der Ausgangsdispersionen	161
4 Detaillierte Auswertung des Überladungseffekts	163
5 HiPCO-Sortierung	169
6 CoMoCAT-Sortierung	171
7 (6,5) CoMoCAT-Sortierung	174
Publikationen	177

Abbildungsverzeichnis

2.1	Skizze einer <i>arc discharge</i> -Anlage	6
2.2	Skizze einer CVD-Anlage	7
2.3	Skizze einer HiPCO-Anlage	8
2.4	Chiralitätsvektor	10
2.5	Basiszellen und Konstruktion von <i>cutting lines</i>	11
2.6	Chiralität und elektronische Struktur	13
2.7	Bandstruktur von Graphen mit <i>cutting lines</i>	14
2.8	<i>cutting line</i> und Fermi-Vektor	16
2.9	Bandstruktur und <i>density of states</i>	18
2.10	Kataura-Plot	19
2.11	UV/VIS/NIR-Spektrum von SWCNT	21
2.12	Vergleich Lorentz- und Gauss-Fit	22
2.13	Absorptionsintensitäten von scSWCNT	24
2.14	Absorptionsintensitäten von mSWCNT	25
2.15	Photolumineszenz	25
2.16	Systematik der Übergangsenergien 1	26
2.17	Systematik der Übergangsenergien 2	27
2.18	Photolumineszenz Theorie und Experiment	28
2.19	Schema der Tensid-Adsorption	32
2.20	Tensid-Adsorption auf (30,30)- und (6,6)-SWCNT	34
2.21	Vergleich der Tenside	35
2.22	DNA und SWCNT	36
2.23	Dispergierung von CNT in organischen Lösungsmitteln	37
2.24	Dielektrophoretisch mikrofluidische Sortierung.	39
2.25	Sortierung mittels Dichtegradientenzentrifugation	41
2.26	Sortierung mittels IEX-Chromatographie	44
2.27	Methode der Gel-Chromatographie	45
2.28	Thermodynamik der Adsorption von SWCNT	47

2.29	Eluationsordnung und freien Energie	49
2.30	MOSFET und CNTFET	50
2.31	Schematische Darstellung der Dielektrophorese	51
2.32	CNT-Netzwerke nach DEP-Abscheidung	52
2.33	BAR-Proteine Tertiärstruktur und Krümmungsschema	55
2.34	SWCNT-FET-Biosensoren	58
2.35	FRAP-Schema	59
3.1	UV/VIS/NIR-Spektren verschiedener SWCNT-Sorten	63
3.2	Zuordnung Absorptionsintensitäten	67
3.3	Sensorplattform	71
3.4	Elektroden-Layout	74
3.5	Ersatzschaltbild für die Dielektrophorese	75
3.6	Keilstrichformeln der Lipide und von C ₁₆ -Fluorescein	76
3.7	Aufbau für die Selbstassemblierung von SLB	77
3.8	Skizze Krümmungsdetektion	79
4.1	Photolumineszenz-Ergebnisse HiPCO-SWCNT	84
4.2	UV/VIS/NIR-Spektrum HiPCO-SWCNT	86
4.3	Ableitung der Absorbanz HiPCO-SWCNT	87
4.4	Anteile HiPCO-scSWCNT	90
4.5	Photolumineszenz-Ergebnisse CoMoCAT-SWCNT	91
4.6	UV/VIS/NIR-Spektrum CoMoCAT-SWCNT	91
4.7	Ableitung der Absorbanz CoMoCAT-SWCNT	92
4.8	Anteile CoMoCAT-scSWCNT	93
4.9	Photolumineszenz-Ergebnisse (6,5) CoMoCAT-SWCNT	94
4.10	UV/VIS/NIR-Spektrum (6,5) CoMoCAT-SWCNT	95
4.11	Ableitung der Absorbanz (6,5) CoMoCAT-SWCNT	96
4.12	Anteile (6,5) CoMoCAT-scSWCNT	97
4.13	Photolumineszenz-Ergebnisse <i>arc discharge</i> -SWCNT	98
4.14	UV/VIS/NIR-Spektrum <i>arc discharge</i> -SWCNT	98
4.15	Ableitung der Absorbanz <i>arc discharge</i> -SWCNT	100
4.16	Vergleich der Beladung UV/VIS/NIR-Spektren	104
4.17	Vergleich der Beladung SWCNT-Anteile	105
4.18	Vergleich der Beladung scSWCNT-Anteile	106

4.19	Ergebnisse HiPCO-Sortierung	109
4.20	Ergebnisse CoMoCAT-Sortierung	110
4.21	Anteile CoMoCAT-scSWCNT	111
4.22	Ergebnisse (6,5) CoMoCAT-Sortierung	111
4.23	Anteile (6,5) CoMoCAT-scSWCNT	112
4.24	Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von SWCNT	114
4.25	Eingangskennlinien SWCNT-FET	115
4.26	Fluoreszent markierter SLB	118
4.27	Mobilität auf Gold	120
4.28	SLB über SWCNT	121
4.29	Skizze zur Anordnung von SLB über SWCNT	122
4.30	Berechnete Konzentration im 1-dimensionalen Fall	124
4.31	Fit der berechneten Lösungen	125
4.32	Skizze FRAP im Elektrodenspalt	126
4.33	MWCNT, SLB nach Inkubation mit Fluorescein	127
4.34	MWCNT, SLB nach Inkubation mit Protein	128
4.35	SWCNT, SLB nach Inkubation mit Protein	129
4.36	Mobilität der α -Helix	130

Tabellenverzeichnis

2.4.1 Kationische und nicht ionische Tenside	30
2.4.2 Anionische Tenside	31
3.1.1 Absorptionsintensitäten scSWCNT	69
3.2.1 FRAP: zeitlicher Verlauf von Aquise und Bleichung	81
4.1.1 Zusammenfassung der Charakterisierung	102

1 Einleitung

Kohlenstoffnanoröhren - *carbon nanotubes* (CNT) haben seit ihrer Entdeckung 1991 durch Ijima ein stark wachsendes Interesse hervorgerufen [35]. Ein Blick auf die Anzahl der Veröffentlichungen verdeutlicht das. 1992 gab es 20 Veröffentlichungen zu Kohlenstoffnanoröhren. Im Jahr 2000 wurden 980 Veröffentlichungen zu diesem Thema publiziert. Allein 2010 wurden 8930 Paper zu diesem Thema veröffentlicht [27, 57]. Zu Beginn der Untersuchung von CNT standen Aspekte der Grundlagenforschung im Vordergrund, wie deren elektrische Eigenschaften und die Entwicklung von Herstellungsverfahren, die für die Massenfertigung geeignet sind [77].

Das große Interesse an den Kohlenstoffnanoröhren liegt in ihren mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften begründet. CNT zeichnen sich aus durch ihr sehr hohes Elastizitätsmodul von 1.000 GPa [106], während sie mit 1.33 g cm^{-3} eine sehr geringe Massendichte aufweisen [25]. Aufgrund ihrer länglichen Form mit Aspektverhältnissen von bis zu 1.8×10^8 eignen sie sich hervorragend als Zusatz für neue Leichtbaumaterialien oder um die Eigenschaften vorhandener Materialien zu optimieren (z.B. Zemente, Keramiken, Polymerwerkstoffe, Metalle, ...) [77, 101]. Erste kommerzielle Produkte mit CNT sind unter anderem Sportboote und Rennräder. Allein auf dem Aspektverhältnis basierend wurden aber auch Filter entwickelt, die kostengünstig und mobil keimfreies Wasser garantieren [17].

Neben diesen mechanischen Eigenschaften kommen herausragende elektrische Eigenschaften hinzu. Eine Untergruppe der CNT sind einwandige Kohlenstoffnanoröhren - *single-walled carbon nanotubes* (SWCNT). Das sind zylindrische Strukturen, deren Außenwand aus lediglich einer Lage Graphen besteht. Zudem gibt es die Möglichkeit, dass der Zylinder von mehreren Lagen Graphen ummantelt wird (mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren - *multi-walled carbon nanotubes* (MWCNT)). Einzelne SWCNT

können elektrische Ströme bis $1 \times 10^9 \text{ A cm}^{-2}$ zerstörungsfrei standhalten [105]. Ihr spezifischer Widerstand beträgt dabei nur $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-1}$ [95]. Deshalb werden CNT beispielsweise in leitfähigen Lacken für Flugzeuge erprobt. Weitere Anwendungen sind Kabel, durchsichtige leitfähige Beschichtungen für Touchdisplays und als Elektroden bei Solarzellen oder Li-Ionen Batterien [17].

Der Aufbau der CNT unterscheidet sich im Detail durch ihre Chiralität, die später noch eingehend erläutert wird (vgl. Kapitel 2.2). Sie bestimmt die elektrischen Eigenschaften der CNT, die metallisch, halbmisch oder halbleitend sein können. So kommen metallische Kohlenstoffnanoröhren - *metallic* SWCNT (mSWCNT) für Anwendungen in Frage, bei denen viel Strom transportiert werden soll. Für einen Feldeffekttransistor (FET) hingegen können halbleitende Kohlenstoffnanoröhren - *semiconducting* SWCNT (scSWCNT) genutzt werden. Druckbare und biegsame FET und Solarzellen lassen sich aus Netzwerken von scSWCNT herstellen [17].

Besondere Aufmerksamkeit gebührt den SWCNT in der Halbleiterindustrie als Nachfolgematerial für Silizium, welches aufgrund der immer kleiner werdenden lateralen Abmessungen, mittelfristig durch eine neue Technologie abgelöst werden muss. Dass Kohlenstoffnanoröhren dafür ein sehr potenter Kandidat sind, wurde in den letzten Jahren gezeigt. Es konnte für einen Kohlenstoffnanoröhren-Feldeffekttransistor (SWCNT-FET) mit nur 10 nm Kanallänge gezeigt werden, dass das vierfache der auf den Durchmesser normalisierten Stromdichte im Vergleich zu Silizium erreicht werden kann. Dabei können niedrige Spannungen von 0.5 V genutzt werden. Darüber hinaus weisen die SWCNT-FET extrem kleine *subthreshold slopes* mit 0.94 mV pro Dekade auf [24]. Auch Ansätze zur skalierten Fertigung auf Waverniveau wurden gezeigt [72].

Die bekannten CNT-Herstellungsverfahren liefern stets ein Gemisch von halbleitenden und metallischen SWCNT. Anwendungen setzen jedoch in der Regel SWCNT mit bestimmten Eigenschaften voraus. Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen, besteht in der Sortierung der SWCNT nach ihrer Herstellung und Dispergierung. Dafür wird eine Vielzahl von Methoden vorgestellt (siehe Kapitel 2.5). Eine sehr genaue Sortierung wird durch Dichtegradientenzentrifugation erreicht [1]. Aufgrund der preisintensiven Gradientenmedien und hohen Gerätekosten ist diese Methode allerdings

nicht wirtschaftlich. Gel-Chromatographie hat sich in den letzten Jahren als skalierbare und kostengünstigere Alternative erwiesen [61]. Eine Einzschritt-Variante dieser Methoden wird in der vorliegenden Arbeit genutzt und weiterentwickelt (siehe Kapitel 4.2.1 und 4.2.2).

Zur Charakterisierung der Sortierung werden meist optische Verfahren verwendet. Häufig kommt Raman-Spektroskopie zum Einsatz oder es wird mittels Photolumineszenz die Qualität der Sortierung untersucht. Die Charakterisierung mittels UV/VIS-Spektroskopie dient in den meisten Veröffentlichungen der qualitativen Diskussion. In der vorliegenden Arbeit wird eine neue, sehr effiziente Methode entwickelt, die aus UV/VIS-Spektren detaillierte quantitative Ergebnisse generieren kann. Dadurch wird ein wichtiger Beitrag zur routinierten Charakterisierung von sortierten Dispersionen geleistet (siehe Kapitel 4.1). Am Beispiel von mittels Gel-Chromatographie sortierten SWCNT werden Änderungen der Zusammensetzung der Dispersionen bezüglich halbleitendem und metallischem Anteil bis hin zu Änderungen der Anteile einzelner Chiralitäten in der Arbeit detailliert aufgeschlüsselt.

Die Nutzung der Gel-Chromatographie, um Dispersionen mit erhöhtem halbleitendem Anteil zu erhalten, stellt eine wesentliche Vereinfachung der Probenpräparation gegenüber Dichtegradientenzentrifugation dar.

In der Arbeit werden aus den sortierten Proben FET durch dielektrophoretische Abscheidung assembliert. Diese SWCNT-FET zeigen direkt nach der Assemblierung ein Schaltverhältnis von einer Größenordnung, sodass auf ein Durchbrennen metallischer Verbindungen verzichtet werden kann, wie es bei unsortierten Proben nötig ist [91].

Solche FET-Strukturen sind äußerst gut geeignet, um sie als Sensoren für biologische Komponenten zu nutzen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine Sensorplattform basierend auf SWCNT-FET speziell für krümmungssensitive Proteine entwickelt. Dies geschieht im Wesentlichen aus zwei Gründen. Zum einen zielt der Großteil der verkauften Medikamente auf in Biomembranen verankerte Proteine ab, weshalb deren Untersuchung von besonderem Interesse ist [70, 75]. Zum anderen gibt es neue Erkenntnisse, welche die Krümmung von Membranen als Ordnungsprinzip identifiziert haben. So wurde gezeigt, dass Krümmung durch Proteine detektiert und/oder induziert werden kann [21, 37].