

# Nanozylinder mit hohem Anwendungspotential

## Funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren

KANNAN BALASUBRAMANIAN | MARKO BURGHARD

*Kohlenstoff-Nanoröhren haben im Verlauf der über 10 Jahre, die seit ihrer Entdeckung vergangen sind, die Phantasie vieler Wissenschaftler beflügelt. Während einige der Anwendungsvorschläge schillernde Visionen geblieben sind, stehen andere nahe einer technischen Realisierung. Neuartige Verfahren zur chemischen Modifikation der Röhren versprechen einen weiteren Ausbau der Anwendungsperspektiven.*

**K**ohlenstoff-Nanoröhren sind Zylinder mit einem Durchmesser von nur wenigen Nanometern, die in Längen von bis zu 20 cm [1] hergestellt werden können. Die Wand dieser Zylinder besteht aus einem hexagonalen Gitter von Kohlenstoffatomen, das auch in den einzelnen Ebenen des Graphits vorliegt. Ihre strukturelle Verwandtschaft zu den Fullerenen tritt an den Enden zutage, welche von Hälften dieser Moleküle verschlossen werden.

Kohlenstoff-Nanoröhren können aus einer unterschiedlichen Anzahl einzelner Zylinder aufgebaut sein, die konzentrisch ineinander geschachtelt sind (Abbildung 1). Mehrschalige Nanoröhren können einen Durchmesser von mehr als 100 nm erreichen. Ein interessanter Spezialfall sind doppelschalige Nanoröhren, die aus exakt zwei Zylindern aufgebaut sind. Die einfachste Geometrie liegt für einschalige Röhren vor, die mit Durchmessern zwischen 0.4 nm und 3 nm existieren.

Die Bildung einer einschaligen Nanoröhre lässt sich am besten durch das Aufrollen einer Graphitebene veranschaulichen. Mit Hilfe des Aufrollvektors, der durch die Richtung der Röhrenachse relativ zum Graphitgitter sowie den

Röhrenumfang festgelegt ist, lässt sich die Struktur einer Nanoröhre anhand der chiralen Indizes  $(n,m)$  vollständig beschreiben (Abbildung 2). Die Bezeichnungen „armchair“ ( $n=m$ ) und „zigzag“ ( $m=0$ ) leiten sich vom geometrischen Verlauf der Kohlenstoffatome am Saum der Röhren ab. Während diese beiden Röhrenarten Spiegelsymmetrie besitzen, existieren „chirale“ Nanoröhren ( $n \neq m$ ) in Form zweier nicht in Deckung zu bringender Enantiomere mit rechts- bzw. linksgängigem Schraubengang.

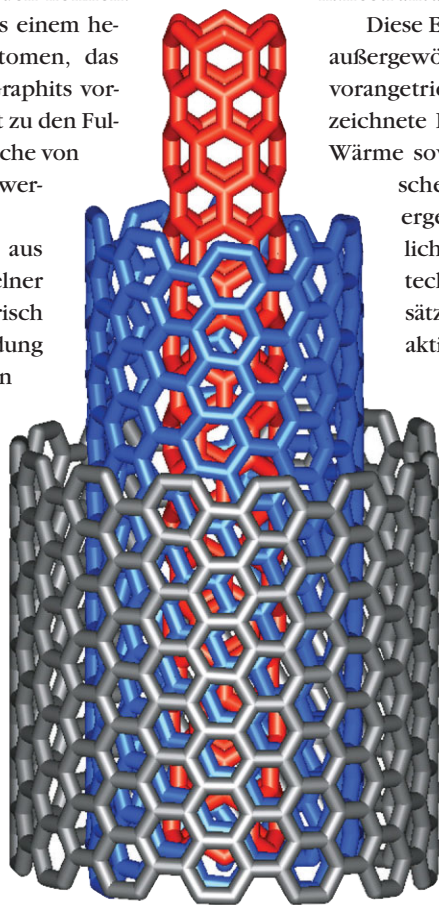
Die mehrschaligen Nanoröhren wurden als erstes entdeckt (1991), gefolgt von den einschaligen (1993) und den doppelschaligen (1999) Röhren. Mittlerweile gehören Kohlenstoff-Nanoröhren zu den am intensivsten untersuchten nanostrukturierten Materialien.

Diese Entwicklung wird durch eine ganze Reihe außergewöhnlicher Eigenschaften der Nanoröhren vorangetrieben, wovon insbesondere die ausgezeichnete Leitfähigkeit für elektrischen Strom und Wärme sowie die hohe mechanische und chemische Stabilität hervorzuheben sind. Daraus ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, von denen sich einige nahe einer technischen Umsetzung befinden. Einen zusätzlichen Impuls erfahren die Forschungsaktivitäten durch kürzlich entwickelte Methoden, die eine gezielte chemische Funktionalisierung der Röhren gestatten. Im vorliegenden Beitrag wird der Schwerpunkt auf die Modifizierung einschaliger Nanoröhren und den sich daraus eröffnenden Anwendungsperspektiven gelegt.

### Das Ausgangsmaterial

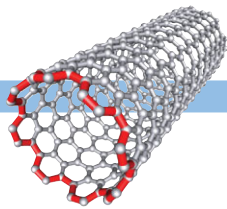
Zur Herstellung von einschaligen Kohlenstoff-Nanoröhren haben sich drei Verfahren etabliert, deren Merkmale in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Von diesen erreicht die katalytische Zersetzung von gasförmigen Kohlenstoffquellen die höchste Pro-



*Die Zahl der Publikationen in diesem Bereich steigt unvermindert: Im Jahr 2003 betrug sie ca. 3000.*

**Abb. 1** Nanoröhre, die aus drei konzentrisch ineinander geschachtelten Schalen aufgebaut ist.

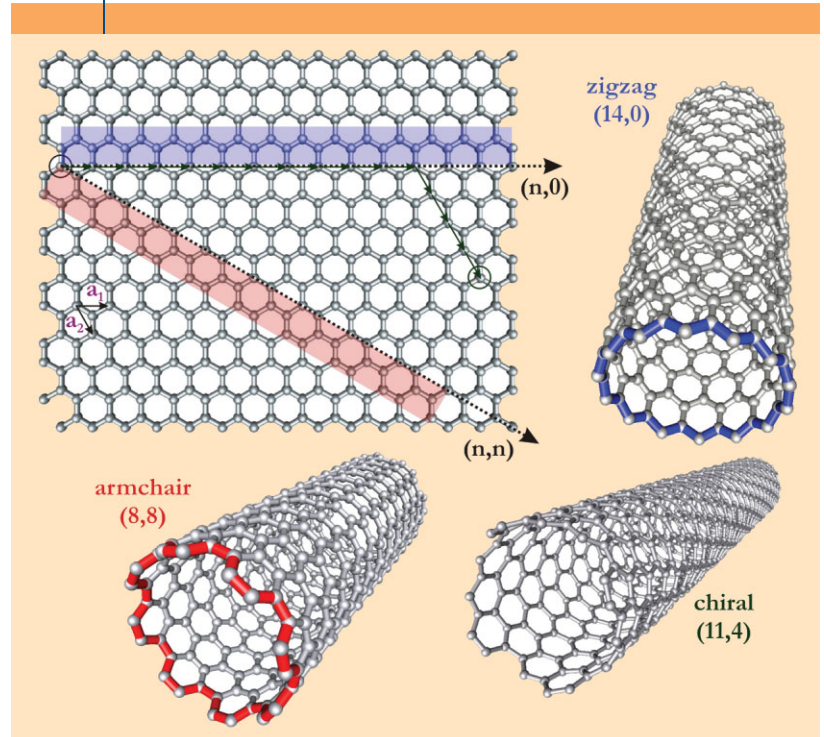


duktionsrate. Obwohl im Verlauf der letzten 3-4 Jahre wesentliche Fortschritte in den Produktionsmethoden erzielt wurden, sind die anfallenden Kosten im Hinblick auf Anwendungen im technischen Maßstab immer noch drastisch zu hoch. Der Preis für einschalige Röhren beläuft sich auf ca. 50-100 Euro pro Gramm, und dies trotz einer im Vergleich zu typischen Labor-Reagenzien bescheidenen Reinheit, welche zum Großteil durch die zur Synthese benötigten katalytischen Partikeln bedingt ist.

Verfahren zur Herstellung größerer Mengen an Nanoröhren liefern ausnahmslos Bündel, die aus bis zu mehreren hundert Röhren bestehen. Das anfallende Rohmaterial enthält in der Regel amorphes Kohlenstoff, Fullerene, sowie katalytische Metallpartikel als Verunreinigungen. Vor einer reproduzierbaren chemischen Funktionalisierung der Röhren ist daher eine effektive Reinigung erforderlich. Diese umfasst mehrere Schritte (Abbildung 3): Zunächst wird der amorphe Kohlenstoff durch thermische Oxidation bei ca. 350 °C an Luft entfernt. Anschließend werden die dabei freigelegten Metallpartikel durch Kochen mit einer nicht oxidierenden Säure (z.B. HCl) aufgelöst. Durch eine abschließende thermische Behandlung bei >1000°C im Vakuum gelingt es, einen Großteil der Defekte auszuheilen, die während der vorangegangenen Reinigung entstanden sind.

Für viele Anwendungen ist es vorteilhaft, einzelne Nanoröhren anstelle von Bündeln zur Verfügung zu haben. Hierzu ist besonders eine Ultraschallbehandlung des gereinigten Rohmaterials in einer wässrigen Detergenzlösung geeignet. Die Auftrennung der Bündel wird dabei durch das Umschließen der Röhren mit einer Tensidhülle unterstützt (Abbildung 4). Allerdings müssen die experimentellen Bedingungen sorgfältig kontrolliert werden, da eine zu intensive

ABB. 2 | VOM GRAPHITGITTER ZUR NANORÖHRE



Durch unterschiedliches Aufrollen einer Graphitebene lassen sich drei Arten von Nanoröhren konstruieren und mit Hilfe des Aufrollvektors, der durch die Richtung der Röhrenachse relativ zum Graphitgitter sowie den Röhrenumfang festgelegt ist, anhand der Indizes (n,m) vollständig beschreiben.

TAB. 1 | DIE WICHTIGSTEN SYNTHESVERFAHREN FÜR EINSCHALIGE KOHLENSTOFF-NANORÖHREN

Methode	Prinzip	Mittlerer Durchmesser der Röhren	Maximale Produktionsrate
Elektrische Bogenentladung	Durch eine elektrische Bogenentladung (>3000°C) zwischen zwei Graphitstäben werden Kohlenstoffatome generiert. In Gegenwart geeigneter Metallpartikel (Fe, Co oder Ni), welche als Katalysatoren fungieren, kommt es zur Bildung von Nanoröhren [20].	1,3 bis 1,4 nm	120 g/Tag
Laserverdampfung	Verdampfung von atomarem Kohlenstoff (>3000°C) mittels Laserbestrahlung von Graphit. Als Katalysatoren notwendige Metallpartikel (Fe, Co oder Ni) sind dem Graphit beigemischt [21].	1,4 nm	50 g/Tag
Katalytische Zersetzung gasförmiger Kohlenstofflieferanten	Katalytische Zersetzung einer gasförmigen Kohlenstoffquelle (z.B. ein Kohlenwasserstoff oder Kohlenmonoxid) an metallischen Nanopartikeln (Co oder Fe). Die Partikel werden durch Pyrolyse geeigneter Vorstufen (z.B. Fe(CO) <sub>5</sub> ) bei 1000-1100°C unter hohem Druck erzeugt [22].	1,0 nm	50 kg/Tag

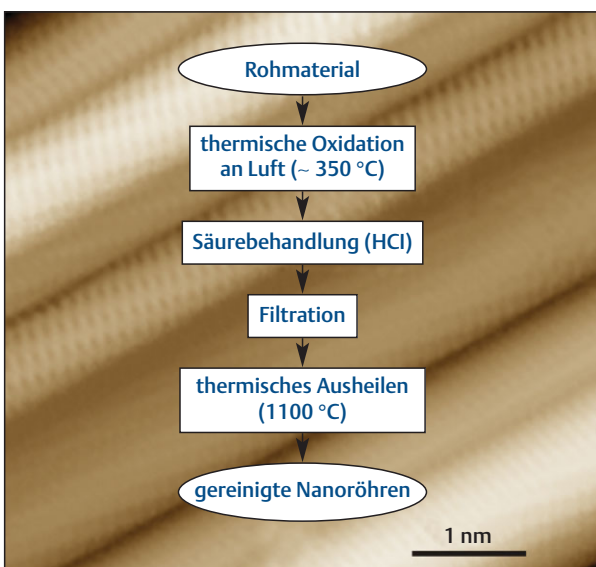
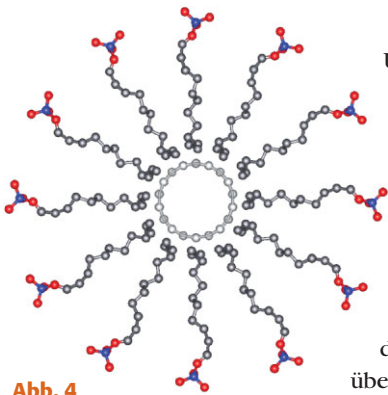


Abb. 3 Die Reinigung einschaliger Kohlenstoff-Nanoröhren umfasst mehrere Schritte. Hintergrund: Rastertunnelmikroskopie-Aufnahme eines Bündels aus Kohlenstoff-Nanoröhren.





**Abb. 4**  
**Einzelne Nanoröhre mit Tensidhülle (Dodecylsulfat). Die Auftrennung von Röhren-Bündeln wird durch das Detergenz unterstützt.**

Ultraschalleinwirkung zu einer starken Verkürzung der Röhren führt.

Alternativ sind einzelne und weitgehend verunreinigungsfreie Nanoröhren auch direkt zugänglich, allerdings nur in sehr geringer Menge. Hierfür werden Katalysatorpartikel auf ein Substrat deponiert (Abbildung 5). Ein wichtiger Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, den Durchmesser der gebildeten Röhren über die Größe der eingesetzten Metallpartikel zu kontrollieren [2]. Mittels Lithographie-Verfahren können die so gewachsenen isolierten Röhren direkt mit Elektroden versehen werden, um ihr elektrisches Verhalten zu untersuchen.

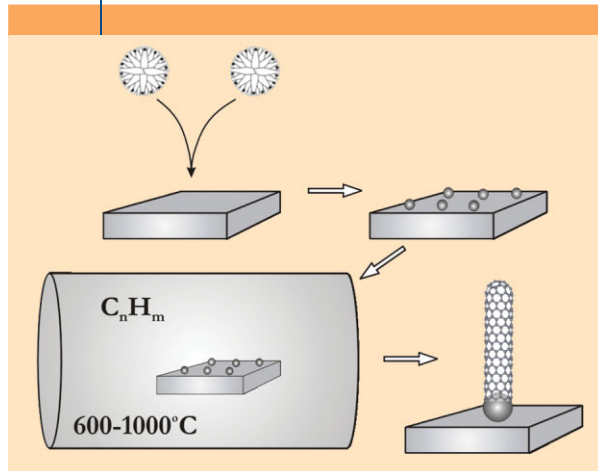
### Elektrische Eigenschaften einzelner Nanozyylinder

Neben den mechanischen sind die elektrischen Eigenschaften der Nanoröhren von zentraler Bedeutung für viele Anwendungen. Gemäß theoretischer Überlegungen, welche die elektronische Struktur der Nanoröhren von der des Graphits ableiten, sollte eine Nanoröhre in Abhängigkeit von ihrem Aufrollvektor entweder metallisches oder halbleitendes Verhalten zeigen. Dabei sollten von der Gesamtheit aller möglichen Röhren ein Drittel metallisch und zwei Drittel halbleitend sein. Die Theorie sagt ferner voraus, dass die Energielücke zwischen dem Valenz- und Leitungsband in den halbleitenden Röhren umgekehrt proportional zum Röhrendurchmesser ist. Beide Voraussagen sind durch eine Vielzahl von Experimenten bestätigt worden [3].

Obwohl das Elektronensystem der Nanoröhren in Folge der Zylindergeometrie einen ausgeprägt eindimensionalen Charakter hat, zeigen die Röhren bei Raumtemperatur ein elektrisches Verhalten, wie man es von Materialien mit dreidimensionalem Charakter gewohnt ist. So wird beim Abkühlen einer metallischen Nanoröhre in Analogie zu herkömmlichen Metallen ein Abfall des elektrischen Widerstands beobachtet. Dieses Phänomen geht auf eine verrin-

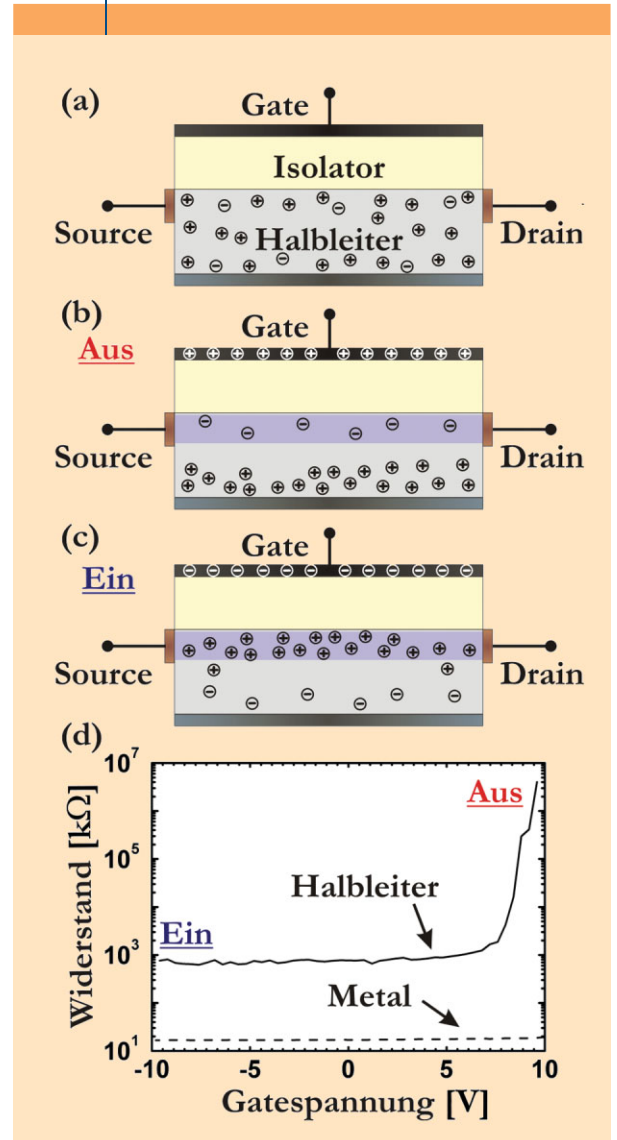
gerte Streuung der Elektronen an den Gitterschwingungen zurück. Entgegengesetztes Verhalten weisen die halbleitenden Röhren auf: Beim Abkühlen kommt es zu einem Anstieg des Widerstands aufgrund einer verringerten Zahl an Ladungsträger, welche in der Lage sind, die Energielücke zu überwinden. Die elektrische Leitfähigkeit halbleitender Nanoröhren kann darüber hinaus durch ein externes elektrisches Feld gesteuert werden, vergleichbar zur Funktionsweise von Transistorbauelementen (Abbildung 6). Wie in letzteren führt die elektrische Induktion durch das äußere Feld zu einer Anreicherung oder Verarmung der Ladungsträger und somit zu einem Anstieg oder Abfall des Widerstands der Nanoröhre. Halbleitende Nanoröhren zeigen, solange sie keiner weiteren Behandlung unterzogen

**ABB. 5 | WACHSTUM VON EINZELRÖHREN**

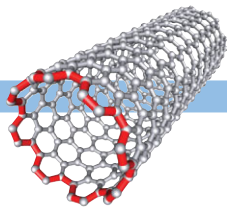


**Synthese einzelner Nanoröhren ausgehend von einzelnen Katalysatorpartikeln deponiert auf einem festen Träger.**

**ABB. 6 | ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT**



**Funktionsmechanismus eines Feldeffekttransistors mit einem p-halbleitenden Kanal (a-c). Abhängigkeit des elektrischen Widerstands halbleitender und metallischer Nanoröhren von einer extern angelegten elektrischen Spannung (d).**



wurden, grundsätzlich das Verhalten eines Löcher-Halbleiters. Folglich führt das Anlegen eines negativen Potentials an die Steuer- oder Gate-Elektrode zu einem Anstieg der Löcherkonzentration, welcher sich in einer Widerstandsverringerung äußert. Metallische Röhren hingegen sprechen nur sehr schwach auf das Anlegen einer Gatespannung an. Elektrische Messungen mit einem externen Feld können somit dazu herangezogen werden, eine Nanoröhre zuverlässig als halbleitend oder metallisch zu identifizieren.

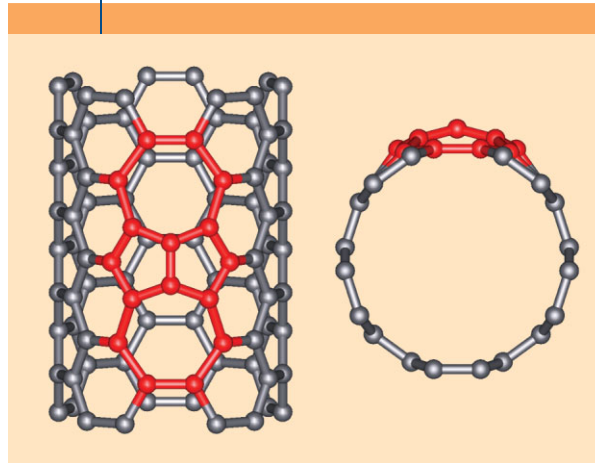
### Kovalente Funktionalisierung

Eine ideale Kohlenstoff-Nanoröhre besitzt mit der graphitartigen Seitenwand und den Kappen zwei Regionen unterschiedlicher Reaktivität gegenüber einer kovalenten Modifikation. Die Anwesenheit von Kohlenstoff-Fünfringen in den Kappen führt zu einer relativ hohen Reaktivität, welche vergleichbar derjenigen von Fullerenen ist. Gegenüber den Kappen ist die kovalente Funktionalisierung der Röhrenwand deutlich schwieriger. Bei einer Additionsreaktion an die partiellen Kohlenstoff/Kohlenstoff-Doppelbindungen müssen  $sp^2$ - in  $sp^3$ -gebundene Zentren überführt werden. Dieser Vorgang ist an einer Graphitebene aufgrund der erforderlichen Änderung von einer trigonal-planaren zu einer tetraedrischen Bindungsgeometrie energetisch ungünstig. An der äußeren Oberfläche einer Nanoröhre kann die Rehybridisierung jedoch einfacher erfolgen, da die konvexe Krümmung einer Deformation in Richtung der angestrebten Geometrie entspricht. Entsprechend sollte die Bindungsenergie von Atomen oder Atomgruppen an der Außenseite einer Nanoröhre mit zunehmendem Durchmesser abnehmen, um sich im Grenzfall eines unendlichen Durchmessers der Bindungsenergie an der Graphitebene anzunähern. Diese Tendenz wird von theoretischen Studien gestützt, welche z.B. für die Bindung von Alkylradikalen an die Nanoröhren durchgeführt wurden [4]. Demgegenüber führt die konkave Krümmung der inneren Oberfläche einer Nanoröhre zu einer sehr geringen Bereitschaft, Additionsreaktionen einzugehen. Aufgrund dieser Eigenschaft wurden Kohlenstoff-Nanoröhren als Nano-Container für reaktive Gasatome vorgeschlagen, in Analogie zu Fullerenen mit einem eingeschlossenen Stickstoffatom (z.B.  $N@C_{60}$ ).

Reale Nanoröhren besitzen keine ideale Struktur, sondern enthalten grundsätzlich Defekte, die bereits bei der Synthese entstehen. In der Regel sind ca. 1-3% der Kohlenstoffatome einer Nanoröhre an einem Defekt beteiligt. Ein mit hoher Wahrscheinlichkeit anzutreffender Defekttyp ist der Stone-Wales-Defekt, der aus zwei Fünf- und zwei Siebenringen besteht, und daher häufig auch als 7-5-5-7-Defekt bezeichnet wird (Abbildung 7).

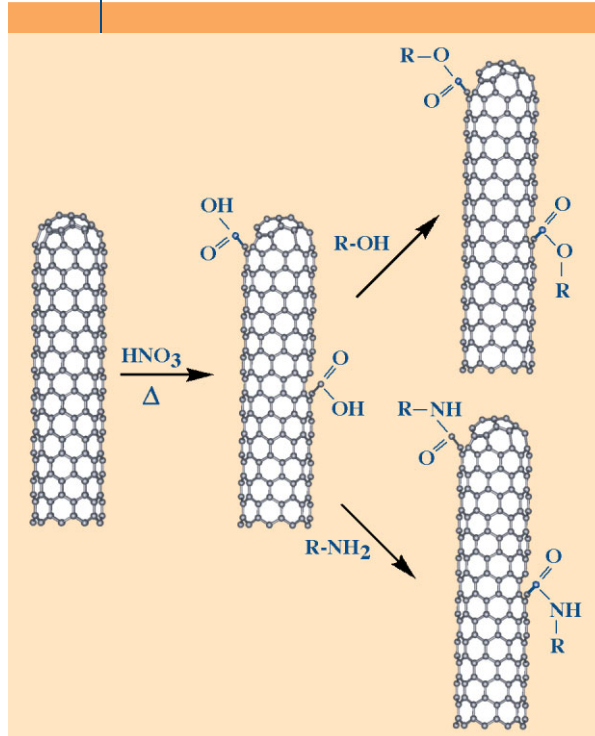
Ein Stone-Wales-Defekt führt zu einer lokalen Deformation der Graphitwand, welche eine erhöhte Krümmung in diesem Bereich bewirkt. Die stärkste Krümmung liegt dabei an der Schnittstelle zwischen den beiden Fünfringen vor, weshalb eine Addition an die dort befindliche C-C-Doppelbindung am günstigsten ist [5].

ABB. 7 | ABWEICHUNGEN VOM IDEALFALL



Ein häufiger Defekttyp: Stone-Wales- oder (7-5-5-7)-Defekt in der Seitenwand einer Nanoröhre.

ABB. 8 | OXIDATION UND DERIVATISIERUNG

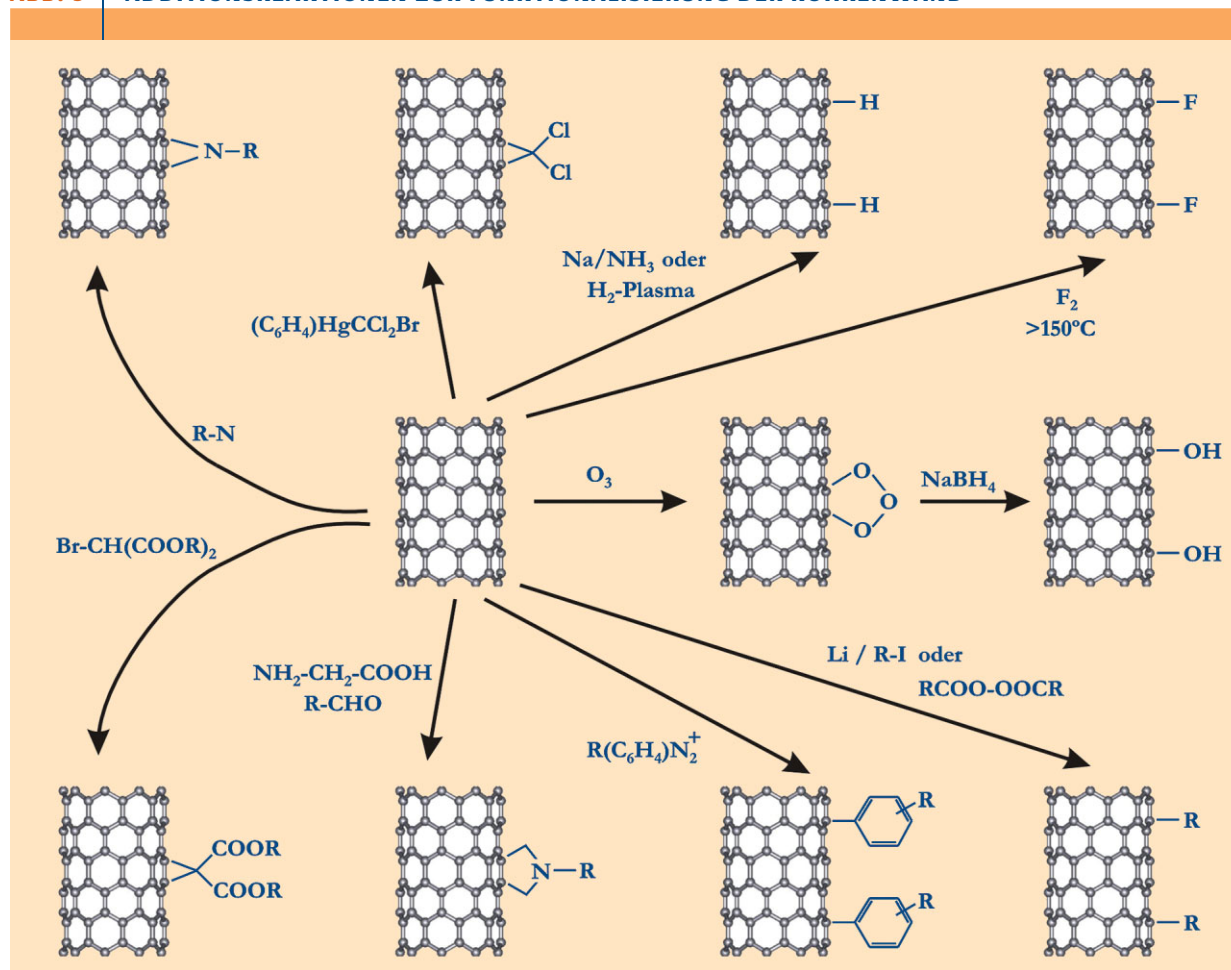


Nanoröhren lassen sich über Oxidation und nachfolgende Veresterung oder Amidierung der Carboxylgruppen chemisch modifizieren.

### Oxidation und Carboxylgruppen-Chemie

Ein wichtiger Grundstein für den Aufbau einer Chemie der Nanoröhren wurde mit der Entwicklung eines Verfahrens zur Oxidation von einschaligen Kohlenstoff-Nanoröhren gelegt. Hierbei wurde ein Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure unter gleichzeitiger intensiver Ultraschalleinwirkung benutzt [6]. Unter solch drastischen Bedingungen kommt es zur Öffnung der Kappen sowie der Bildung von Löchern in der Seitenwand, gefolgt von einem oxidativen Abbau entlang der Röhren, wobei u.a. Kohlendioxid als Oxidationsprodukt freigesetzt wird. Das Endprodukt sind 100 bis 300 nm lange Nanoröhren, deren Enden und Seitenwände mit einer Vielzahl an sauerstoffhaltigen

ABB. 9 | ADDITIONSREAKTIONEN ZUR FUNKTIONALISIERUNG DER RÖHRENWAND



tigen Gruppen (insbesondere Carboxylfunktionen) dekoriert sind. Unter milderen Oxidationsbedingungen, z.B. dem Kochen in Salpetersäure, lässt sich die Verkürzung der Röhren minimieren. Die Modifikation beschränkt sich dann größtenteils auf die Öffnung der Röhrenenden, sowie die Bildung funktioneller Gruppen an Defekten innerhalb der Seitenwände. So behandelte Nanoröhren bewahren im wesentlichen ihre ursprünglichen elektronischen und mechanischen Eigenschaften [7].

Die oxidativ eingeführten Carboxylgruppen sind eine nützliche Ausgangsbasis zur weiterführenden Modifikation, da sie die kovalente Kopplung von Molekülen oder Nanopartikeln durch Knüpfung von Amid- oder Esterbindungen gestatten (Abbildung 8). Auf diese Weise konnten Nanoröhren mit einer ganzen Reihe unterschiedlicher Funktionalitäten, oftmals über bifunktionelle Moleküle (z.B. Diamine) als Verbindungsstücke, versehen werden. Nennenswerte Beispiele sind Nanoröhren, die mit Dendrimern, Nukleinsäuren, Enzymen, Metallkomplexen, Nanopartikeln aus Halbleitern (z.B. CdSe) oder Metallen (z.B. Au) ausgestattet sind.

Durch die Carboxylgruppen lassen sich ferner die Röhrenenden über die Bildung eines Anhydrids miteinander

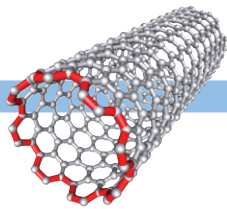
verknüpfen, wodurch Ringe aus Nanoröhren zugänglich werden [8].

Die Gegenwart der (modifizierten) Carboxylgruppen führt zu einer Verringerung der van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Nanoröhren, wodurch sich die Bündel verhältnismäßig einfach in einzelne Röhren auftrennen lassen. Durch Anbringen geeigneter Gruppen lässt sich zudem eine hohe Löslichkeit der Nanoröhren in Wasser oder organischen Lösungsmitteln erreichen, welche eine Weiterverarbeitung der Röhren im Rahmen potentieller technischer Anwendungen ermöglicht. Eine sehr gute Wasserlöslichkeit von mehreren zehntel Gramm pro ml lässt sich z.B. durch die Kopplung hydrophiler Polymere wie Poly(ethylenglykol) (PEG) erzielen [9]. Nanoröhren mit einer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln werden durch kovalente oder ionische Bindung von langkettigen aliphatischen Aminen an die Carboxylgruppen erhalten.

#### Additionsreaktionen an der Seitenwand

Die oxidative Einführung von Carboxylgruppen und nachfolgende Knüpfung von Amid- oder Esterbindungen gestattet zwar eine stabile Modifikation der Nanoröhren, jedoch haben derartige Funktionalisierungen nur einen geringen





Einfluss auf die elektronischen und mechanischen Eigenschaften der Röhren. Im Gegensatz dazu erlauben Additionsreaktionen ein direktes Anbringen von funktionellen Gruppen an das Kohlenstoffgerüst. Mittlerweile ist eine ganze Vielzahl von Additionsreaktionen zur kovalenten Modifizierung der (Außen-)wand dokumentiert, wovon die wichtigsten in Abbildung 9 zusammengestellt sind. Die Erzeugung der erforderlichen reaktiven Spezies (Atome, Radikale, Carbene oder Nitrene) erfolgt meist auf thermischem Wege.

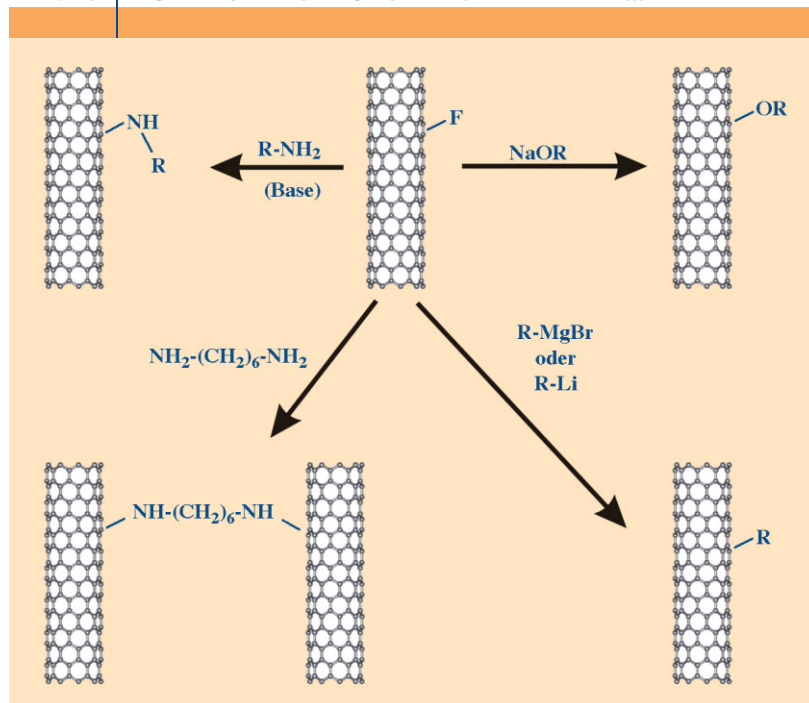
Während in den anfänglichen Untersuchungen zur Addition an die Seitenwand nur ein bis drei Gruppen pro 100 Kohlenstoffatomen in den Produkten gefunden wurden, erzielen neu entwickelte Verfahren einen Funktionalisierungsgrad von deutlich über 10%. Der genaue Additionsmechanismus ist hierbei oftmals noch ungeklärt. Im Prinzip kann die Addition sowohl an der intakten Seitenwand stattfinden als auch an Defektstellen, von denen die Reaktion dann fortschreitet. Für die Mehrzahl der in Abbildung 9 aufgeführten Reaktionen ist es Gegenstand aktueller Untersuchungen, zu welchem Anteil die beiden Möglichkeiten zur Modifikation beitragen. Im Fall der Fluorierung kann davon ausgegangen werden, dass die direkte Addition an die defektfreie Seitenwand dominiert, da diese Reaktion auch an Graphit exotherm verläuft. Allerdings besitzt die Fluoraddition eine nicht zu vernachlässigende Reaktionsbarriere, so dass die Reaktion erst bei erhöhter Temperatur ( $>150^{\circ}\text{C}$ ) erfolgt.

Analog zur Funktionalisierung der Carboxylgruppen führt auch die direkte kovalente Verankerung von Gruppen an die Seitenwände zu einer Erhöhung der Löslichkeit der Röhren. Die gute Löslichkeit von Nanoröhren, die mit organischen Gruppen versehen sind, kann für eine effektive Reinigung der Röhren ausgenutzt werden [10]. In diesem Verfahren werden zunächst kleinere Partikel mittels Chromatographie oder Filtration aus der Lösung separiert und dann die Gruppen durch eine thermische Behandlung von den Nanoröhren entfernt. Diese Abspaltung erfordert in der Regel Temperaturen oberhalb  $250^{\circ}\text{C}$ , Bedingungen unter welchen die strukturelle Integrität der Seitenwände weitgehend wiederhergestellt wird.

### Substitutionsreaktionen an fluorierten Nanoröhren

Die Fluoratome in fluorierten Kohlenstoff-Nanoröhren können verhältnismäßig leicht durch nukleophile Substitution ersetzt werden. Hieraus ergeben sich vielfältige Möglichkeiten zur Ausstattung der Röhrenwand mit funktionellen Gruppen (Abbildung 10). Nukleophile Reagenzien, die erfolgreich für eine solche Substitution verwendet wurden, sind Alkohole, Amine, sowie Grignard- oder Alkyllithium-Verbindungen. Auf diesem Wege können bis zu 15% der Kohlenstoffatome der Seitenwand mit einem organischen Rest versehen werden. Der Einsatz eines bifunktionellen Reagenzes (z.B. ein  $\alpha,\omega$ -Diamin mit einer ausreichend lan-

ABB. 10 FUNKTIONALISIERUNG DER SEITENWAND ...



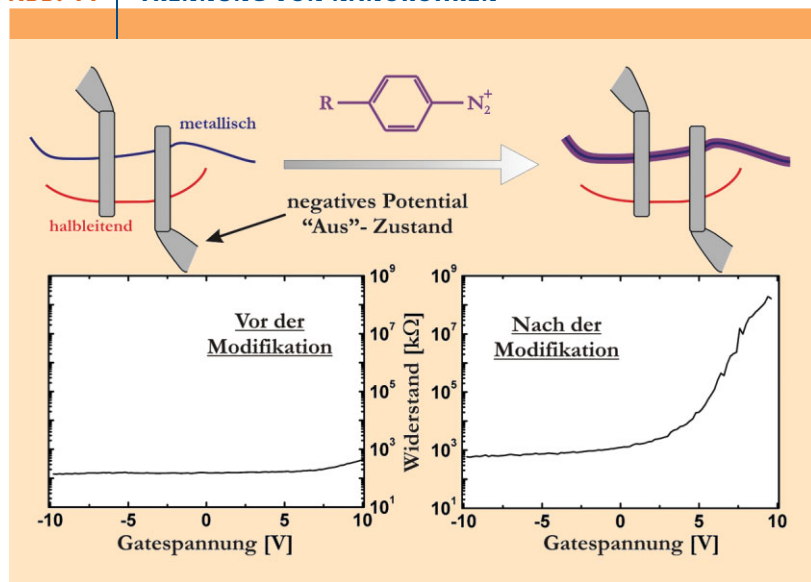
... durch nukleophile Substitutionsreaktionen.

gen Kohlenstoffkette) ermöglicht zudem eine kovalente Vernetzung der Nanoröhren miteinander.

TAB. 2 ANWENDUNGSPERSPEKTIVEN CHEMISCH MODIFIZIERTER KOHLENSTOFF-NANORÖHREN

(Potentielle) Anwendung	Aufgabe der kovalent gebundenen Gruppen
nanostrukturierte elektronische Bauelemente, z.B. Nanodioden	lokale Modifikation der elektronischen Bandstruktur
(Bio-)chemische Sensoren	selektive chemische Wechselwirkung mit Analytmolekülen
Trägermaterial für Katalysatoren	Verankerung von Molekülen oder Metallpartikeln
mechanisch verstärkte Verbundmaterialien	chemische Kopplung mit einer Matrix
chemisch sensitive Spitzen für die Rastersondenmikroskopie	selektive chemische Wechselwirkung mit Oberflächen
Feldemission	Erniedrigung der Austrittsarbeit für Elektronen an den Röhrenenden
Nanofiltration	Kontrolle des Zutritts von Molekülen oder Ionen durch sterische Effekte oder Coulomb - Wechselwirkungen
künstliche Muskeln	mechanische Stabilisierung von Nanoröhren-Filmen durch kovalente Vernetzung
kontrollierte Freisetzung oder Einschleusung von Medikamenten	Biokompatibilität, Erkennung biologischer Muster
Pharmakologie	Hemmung von Enzymen oder Blockierung von Ionenkanälen in der Zellmembran
gerichtetes Zellwachstum auf Oberflächen (z.B. von Nervenzellen)	spezifische Wechselwirkung mit Zelloberflächen

ABB. 11 | TRENNUNG VON NANORÖHREN



**Ausgehend von einer Mischung aus metallischen und halbleitenden Nanoröhren werden über eine selektive elektrochemische Modifikation gezielt die metallischen Röhren modifiziert. Die nicht veränderten halbleitenden Röhren dienen zur Erzeugung eines Transistors.**

### Anwendungen

Die Fortschritte in der Entwicklung von chemischen Methoden zur Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren im Verlauf der letzten 2-3 Jahre haben viele zusätzliche Anwendungsperspektiven eröffnet. Die kovalent gebundenen Gruppen übernehmen hierbei spezifische Aufgaben, die von den unveränderten Röhren nicht oder nur in einem wesentlich geringeren Ausmaß erfüllt werden können (Tabelle 2). Von den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten werden im folgenden fünf im Detail vorgestellt.

### Transistoren

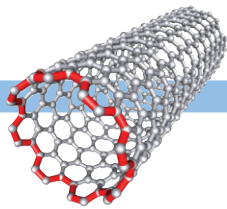
Für viele elektronische Anwendungen ist die Verfügbarkeit von Ensembles aus Nanoröhren mit einheitlichem elektrischen Charakter von Bedeutung. Während z.B. für elektrische Abschirmungen Nanoröhren mit metallischer Leitfähigkeit wünschenswert sind, werden für Transistorbauelemente ausschließlich halbleitende Nanoröhren benötigt. Momentan existiert jedoch kein Syntheseverfahren, das eine verlässliche Kontrolle über die elektrischen Eigenschaften der erzeugten Röhren gestattet. Die anfallenden Produkte sind immer eine Mischung aus metallischen und halbleitenden Röhren. Als Ausweg wurden daher Methoden zur Trennung der beiden Sorten entwickelt. Hierfür kann man sich die unterschiedliche Konzentration an frei beweglichen Ladungsträgern in den Röhren zunutze machen: In einem angelegten elektrischen Wechselfeld werden die metallischen Röhren aufgrund ihrer leichteren elektronischen Polarisierbarkeit vorzugsweise ausgerichtet und in den Bereich höchster Feldstärke gedrängt, während die halbleitenden Röhren abgestoßen werden [11]. Ein bedeu-

tender Nachteil dieser auf Wechselfeld-Elektrophorese basierenden Methode ist die Begrenzung auf sehr geringe Materialmengen.

Chemische Trennverfahren, die sich z.B. die unterschiedliche Löslichkeit der Röhren nach Dotierung mit einem Elektronenakzeptor zunutze machen, sind hier von Vorteil, da sie auf einen größeren Maßstab übertragbar sind. Mit den derzeit zur Verfügung stehenden chemischen Methoden lässt sich jedoch nur eine teilweise Anreicherung einer Röhrensorte erreichen [12].

Eine Alternative zur Auftrennung besteht darin, gezielt die metallischen Röhren innerhalb eines elektrisch kontaktierten Ensembles zu zerstören. Dies gelingt z.B. durch Anlegen einer zunehmenden elektrischen Spannung, bis die metallischen Röhren aufgrund des hohen Stromflusses und der daraus resultierenden Erwärmung durchbrennen [13]. Während dieses Verfahren gute Ergebnisse für einzelne Nanoröhren liefert, lässt es sich nur eingeschränkt auf Proben anwenden, die aus Bündeln bestehen, da in diesen metallischen und halbleitende Röhren eng benachbart vorliegen. Hier bieten chemische Methoden einen eleganten Ausweg, allerdings unter der Voraussetzung, dass eine Möglichkeit zur Reaktionskontrolle gefunden wird. Dieses Ziel kann elektrochemisch erreicht werden, wobei man sich zunutze macht, dass die elektrische Leitfähigkeit der halbleitenden Röhren durch ein externes elektrisches Feld unterdrückt werden kann. Unter diesen Bedingungen kommt es zur selektiven Modifizierung der metallischen Röhren, da nur diese den erforderlichen Stromfluss tragen können (Abbildung 11). Hierfür werden Arylradikale durch elektrochemische Reduktion eines Aryldiazoniumsalzes erzeugt und in einer Dichte an die Röhrenwände gekoppelt, die ausreicht, um die metallischen Nanoröhren isolierend zu machen. Somit erhält man eine rein halbleitende Probe, deren elektrische Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen durch eine Steuerelektrode kontrolliert werden kann [14]. Die hoch reaktiven Radikale werden bei diesem Verfahren ausschließlich dort gebildet, wo eine Reaktion erwünscht ist, d.h. an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und den metallischen Röhren. Die metallischen Röhren weisen nach der elektrochemischen Modifizierung eine Beschichtung auf, die von einer Polymerisation der Radikale herrührt. Die Dicke dieser Schicht kann auf einfache Weise über die Dauer des angelegten Potentials kontrolliert werden, wobei Dicken von bis zu 10 nm erreichbar sind.

Eine homogene Beschichtung mit Polymerfilmen einstellbarer Dicke gelingt mittels Elektropolymerisation von aromatischen Aminen. Aufgrund der geringeren Reaktivität der dabei gebildeten Radikalkationen kommt es jedoch zu keiner kovalenten Kopplung zur Seitenwand der Röhren. Durch Einsatz von Aminen mit unterschiedlichen Substituenten gelangt man so zu ultradünnen, elektrisch leitfähigen Drähten mit einer Umhüllung, deren Oberflächeneigenschaften gezielt einstellbar sind, beispielsweise zwischen ausgeprägt hydrophil zu stark hydrophob.



### Chemische Sensoren

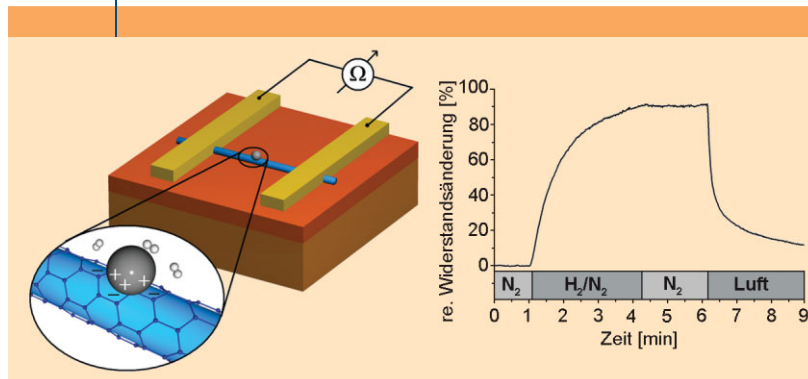
Die Tatsache, dass sämtliche Atome in Kohlenstoff-Nanoröhren Oberflächenatome sind, macht die Röhren optimal geeignet als Komponenten von chemischen Sensoren. Aus Nanoröhren sind empfindliche Gassensoren hergestellt worden, welche gegenüber handelsüblichen Sensoren aus klassischen Halbleitermaterialien den Vorteil haben, bei Raumtemperatur betrieben werden zu können [15]. Als notwendige Voraussetzung müssen die nachzuweisenden Moleküle eine ausgeprägte Tendenz zur Elektronenaufnahme oder -abgabe aufweisen, was beispielsweise von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) als Donor und Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) als Akzeptor erfüllt wird. Die Adsorption dieser Moleküle auf den Nanoröhren ist mit einem (partiellen) Ladungstransfer verbunden, der eine Änderung der Konzentration freier Ladungsträger in den Röhren bewirkt. Die daraus resultierende elektrische Widerstandsänderung wird als Sensor-signal genutzt. Zur Detektion von nur schwach adsorbierenden Molekülen (z.B. Kohlenmonoxid oder Wasserstoff) hingegen ist das Ausmaß der Ladungsverschiebung zu gering, um eine nennenswerte Widerstandsänderung der Röhren herbeizuführen. Eine mögliche Abhilfe schafft die Modifizierung der Röhrenwand mit Nanopartikeln aus einem geeigneten Metall. So gelangt man durch Anbringen von Palladium-Nanopartikeln mittels Elektrodeposition oder direktes Bedampfen der Röhren zu Sensoren, die bei Raumtemperatur ein schnelles Ansprechen und eine gute Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff zeigen (Abbildung 12). Die Palladiumpartikel haben die Funktion, den Wasserstoff aufzunehmen und in Atome zu spalten, welche im Gegensatz zu den Wasserstoffmolekülen Elektronen auf die Nanoröhre übertragen können. Die praktische Anwendung dieser Sensoren ist jedoch durch eine geringe Kompatibilität gegenüber Luft eingeschränkt, da es aufgrund der Oxidation der Wasserstoffatome unter Bildung von Wasser zu einer deutlichen Signalverringern kommt. Andererseits lässt sich durch Sauerstoffzufuhr über denselben Mechanismus der Ausgangswiderstand wiederherstellen, so dass der Sensor erneut eingesetzt werden kann.

In neueren Arbeiten gewinnt zunehmend das Ziel an Interesse, Nanoröhren für einen selektiven Nachweis von in Lösung befindlichen Substanzen einzusetzen. Zu diesem Zweck werden die Röhrenwände mit Nukleinsäuren, Proteinen, Enzymen oder anderen Molekülen mit spezifischer Erkennungsfunktion ausgestattet. Ein Beispiel hierfür ist die Kopplung des Enzyms Glucoseoxidase an einzelne halbleitende Nanoröhren zum Aufbau eines Biosensors, der die Anwesenheit von Glucose anzeigt [16]. Obwohl derartige Sensoren halbwegs reproduzierbares Verhalten zeigen, ist der Mechanismus der Widerstandsänderung noch weitgehend ungeklärt.

### Heterogene Katalyse

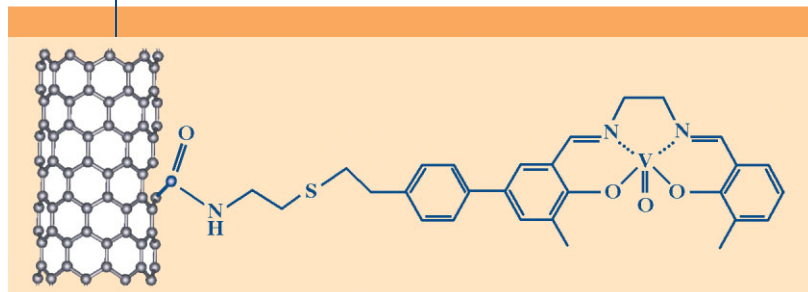
Aktivkohle, ein Kohlenstoffmaterial mit einer hohen spezifischen Oberfläche, findet seit längerer Zeit technische Anwendung als Träger in der heterogenen Katalyse. Gegen-

ABB. 12 | KOMPONENTEN VON SENSOREN



**Aufbau eines Wasserstoffsensors aus einer Nanoröhre, die mit Nanopartikeln aus Palladium dekoriert ist (links). Bei Kontakt mit Wasserstoff ändert sich der elektrische Widerstand (rechts).**

ABB. 13 | KOVALENT GEBUNDENER VANADYL-KOMPLEX ...



... für katalytische Anwendungen.

über Aktivkohle bieten Kohlenstoff-Nanoröhren den Vorteil einer besser definierten Morphologie und chemischen Zusammensetzung sowie die Möglichkeit, Katalysatoren durch kovalente Bindung fest an die Oberfläche zu verankern. Die Eignung einschaliger Nanoröhren als Träger von katalytisch aktiven molekularen Funktionseinheiten wurde anhand der kovalenten Kopplung eines organischen Vanadylkomplexes erfolgreich demonstriert (Abbildung 13) [17]. So modifizierte Röhren gestatten eine Katalyse der Cyanosilylierung von Aldehyden.

### Mechanisch verstärkte Verbundmaterialien

Kohlenstoff-Nanoröhren besitzen eine außerordentlich hohe mechanische Zugfestigkeit, welche die eines Stahldrahts entsprechender Dicke um ca. das zehnfache übertrifft. Aufgrund dieser Eigenschaft sowie ihres großen Längen/Durchmesser-Verhältnisses und ihrer geringen Dichte (ein sechstel der Dichte von Stahl) sind Nanoröhren ein vielversprechendes Füllmaterial zur mechanischen Verstärkung von Werkstoffen. Von entscheidender Bedeutung ist dabei das Erzielen einer guten Adhäsion zwischen der Matrix und einzelnen Röhren, welche eine effektive Übertragung der mechanischen Belastung auf die Röhren gewährleistet. Hierfür kommt insbesondere eine kovalente Kopplung zwischen Matrix und Röhren in Betracht. Eine optimale Dichte an



ABB. 14 | POLYMERISATION EINES METHACRYLSÄUREESTERS ...

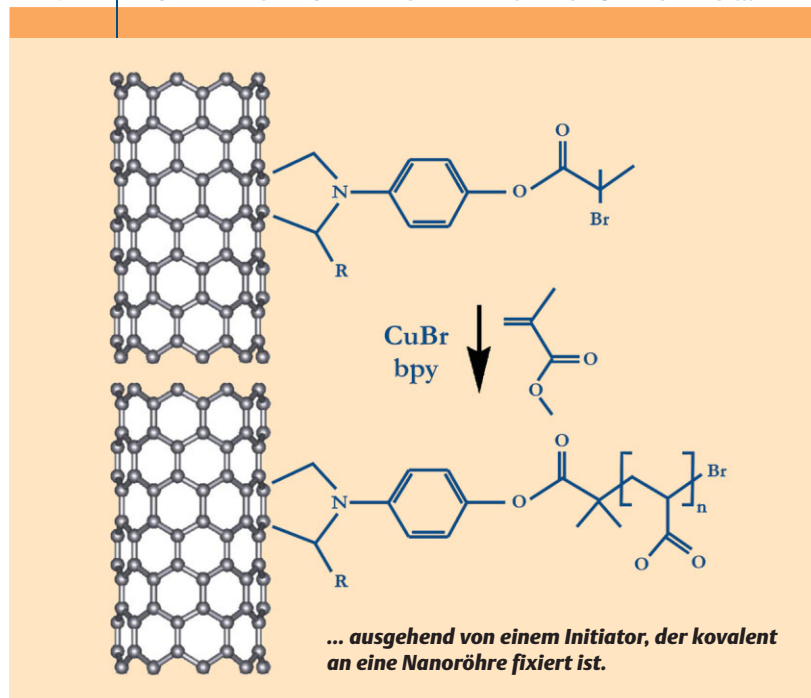
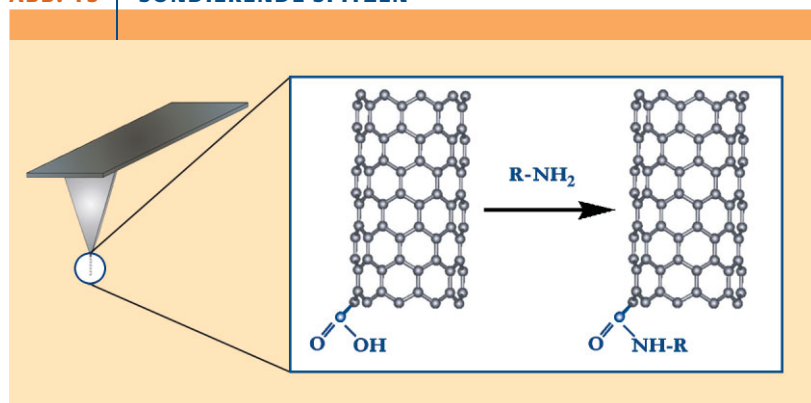


ABB. 15 | SONDIERENDE SPITZEN



Das geöffnete Ende einer Nanoröhre ist mit funktionellen Gruppen für die chemisch sensitive Rasterkraftmikroskopie ausgestattet.

funktionellen Gruppen auf den Röhren ist dann gegeben, wenn gerade eine ausreichende Zahl an Bindungsmöglichkeiten zur Matrix bereitgestellt wird, ohne dabei die mechanische Stabilität der Röhren zu beeinträchtigen. Die Entwicklung von Funktionalisierungsmethoden, welche diesem Kompromiss gerecht werden, ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Ein erfolgversprechender Ansatz zur Verstärkung organischer Polymere besteht in der Synthese der Polymermatrix ausgehend von einem an die Röhren gebundenen Initiator [18]. Auf diese Weise lässt sich z.B. die radikalische Polymerisation von Methacrylsäureestern auf den Nanoröhren verwirklichen (Abbildung 14). Das Verfahren einer von der Röhrenoberfläche ausgehenden Polymerisation zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität aus,

da auf der Basis eines geeigneten Initiators eine breite Spanne unterschiedlicher Polymere angebracht werden kann.

### Spitzen für die Rastersondenmikroskopie

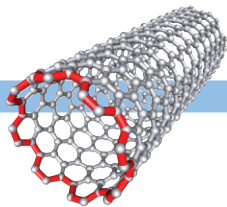
Die Rasterkraftmikroskopie, in welcher eine feine Spitze zur Abtastung einer Oberfläche verwendet wird, hat sich zu einem der wichtigsten Verfahren der Oberflächenanalyse entwickelt. In diesem Anwendungsbereich verspricht der Einsatz von Spitzen aus Kohlenstoff-Nanoröhren einen großen Spielraum für Verbesserungen. Zum einen gestattet der Röhrendurchmesser von nur wenigen Nanometern eine sehr gute laterale Auflösung, zum anderen ermöglicht das große Längen/Durchmesser-Verhältnis eine optimale Untersuchung von tiefen Oberflächenprofilen (z.B. Gräben). Darüber hinaus gewährleistet die elastische Verbiegung der Röhre bei Kontakt mit der Oberfläche eine schonende Abbildung. Durch chemische Funktionalisierung der Röhrenden eröffnet sich als zusätzliche Perspektive ein chemischer Kontrast, der auf spezifischen chemischen Wechselwirkungen mit unterschiedlichen Oberflächenbereichen beruht. Eine geeignete Ausgangsbasis zur Herstellung von Spitzen mit chemischer Sensitivität sind periphere Carboxylgruppen, die mit geeigneten Resten versehen werden können (Abbildung 15). Zur chemischen Kartierung von Oberflächen mit Hilfe funktionalisierter Nanoröhren können sowohl Säure/Base- als auch van-der-Waals-Wechselwirkungen herangezogen werden [19].

### Zusammenfassung

Laborübliche Mengen an Kohlenstoff-Nanoröhren sind mittlerweile erschwinglich und es stehen effektive Verfahren zu ihrer Reinigung zur Verfügung. Ihr Anwendungsspektrum erfährt durch die zur Verfügung stehenden Methoden zur chemischen Funktionalisierung eine erhebliche Bereicherung. Obwohl sich bereits mehrere Reaktionstypen für den Einsatz in der Nanoröhren-Forschung etabliert haben, besteht noch erheblicher Klärungsbedarf hinsichtlich des Reaktionsmechanismus und der Struktur der modifizierten Röhren. Von Interesse ist ferner die Frage, inwieweit die chemische Reaktivität von der detaillierten Struktur der Röhren abhängt. Die weitere Entwicklung dieses faszinierenden Gebiets wird u.a. davon abhängen, ob spezifische Synthesemethoden für Nanoröhren mit gewünschter Struktur gefunden werden können.

### Summary

Carbon nanotubes are nowadays commonly used in laboratories due to their availability in affordable quantities and the presence of effective purification methods. Their application spectrum can be broadened through a variety of recently devised chemical functionalization schemes. Although many of these reactions have become well-established in nanotube research, the details of the reaction mechanisms and the structure of modified nanotubes remain to be unravelled. Of particular interest is the dependence of the chemical reactivity on the detailed structure of the nanotubes. Further developments in this fascinating field will depend on whether



specific synthesis methods for nanotubes of a desired structure can be realised.

### Schlagworte

Graphit, Kohlenstoff-Nanoröhren, Sensoren, Katalyse, chemische Funktionalisierung, Elektrochemie

### Literatur

- [1] H.W. Zhu, C.L. Xu, D.H. Wu, B.Q. Wei, R. Vajtai und P.M. Ajayan, *Science* **2002**, 296, 884.
- [2] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang und H. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 11424.
- [3] Ph. Avouris, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1026.
- [4] K. Mylvaganam und L.C. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5217.
- [5] J. Zhao, H. Park, J. Han und J.P. Lu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4227.
- [6] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund und R.C. Haddon, *Science* **1998**, 282, 95.
- [7] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo und Z. Du, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3712.
- [8] M. Sano, A. Kamino, J. Okamura und S. Shinkai, *Science* **2001**, 293, 1299.
- [9] K.A.S. Fernando, Y. Lin und Y.P. Sun, *Langmuir* **2004**, 20, 4777.
- [10] V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vázquez, M. Prato, D.M. Guldi, A. Kukovecz und H. Kuzmany, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14318.
- [11] R. Krupke, F. Hennrich, H.v. Löhneysen und M.M. Kappes, *Science* **2003**, 301, 344.
- [12] Z. Chen, X. Du, M.H. Du, C.D. Rancken, H.P. Cheng und A.G. Rinzler, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1245.
- [13] P.G. Collins, M.S. Arnold und Ph. Avouris, *Science* **2001**, 292, 706.
- [14] K. Balasubramanian, R. Sordan, M. Burghard und K. Kern, *Nano Lett.* **2004**, 4, 827.
- [15] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho und H. Dai, *Science* **2000**, 287, 622.
- [16] K. Besteman, J.O. Lee, F.G.M. Wiertz, H.A. Heering und C. Dekker, *Nano Lett.* **2003**, 3, 727.
- [17] C. Baleizão, B. Gigante, H. Garcia und A. Corma, *J. Catalysis* **2004**, 221, 77.

- [18] Z. Yao, N. Braid, G.A. Botton und A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16015.
- [19] S.S. Wong, E. Joselevich, A.T. Woolley, C.L. Cheung und C.M. Lieber, *Nature* **1998**, 394, 52.
- [20] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [21] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert und R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49.
- [22] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith und R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 91.

### Die Autoren



Kannan Balasubramanian, geboren 1978, studierte Informatik am Birla Institute for Technology and Science in Indien. Von 1997 an arbeitete er für zwei Jahre als Wissenschaftler am Daimler-Benz Forschungszentrum in Indien. Nach Abschluss seines Masters in Elektrotechnik an der Universität-Gesamthochschule Kassel im Jahr 2001 begann er seine Promotion am MPI für Festkörperforschung, welche sich u.a. mit der chemischen Modifizierung von Kohlenstoff-Nanoröhren befasst.



Marko Burghard, Jahrgang 1967, studierte Chemie und Biochemie an den Universitäten Stuttgart und Tübingen. Seine Promotion schloss er 1996 an der Universität Tübingen ab. Seit 1996 forscht er am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart; seine Arbeitsgebiete sind dünne organische Schichten sowie die elektrischen und optischen Eigenschaften unterschiedlicher Arten von Nanodrähten.

### Korrespondenzadresse:

Dr. Marko Burghard,  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,  
Heisenbergstrasse 1, D70569 Stuttgart  
Tel. +49-711-689 1448; Fax +49-711-689 1662  
m.burghard@fkf.mpg.de