

Fullerenröhren, Rohr-im-Rohr-Membranen und Nanoröhrenspitzen: neue Dimensionen der Molekulartechnologie

Frank T. Edelmann*

Auch nach der „Goldrauschzeit“ der Fullerenen und endohedralem Metallofullerenen stoßen andere neuartige Erscheinungsformen des Kohlenstoffs bei Chemikern und Physikern gleichermaßen auf großes Interesse. Dazu gehören insbesondere einwandige und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren („single-wall carbon nanotubes“, SWNTs, bzw. „multiwall carbon nanotubes“, MWNTs) sowie sphärische Aggregate („bucky onions“).^[1] Kohlenstoff-Nanoröhren („carbon nanotubes“, NTs) sind mittlerweile auf verschiedenen Wegen in größerem Maßstab zugänglich. Der vorliegende Beitrag soll die jüngsten Fortschritte der Molekulartechnologie mit Kohlenstoff-Nanoröhren beleuchten.

Das gegenwärtige Interesse der Forscher konzentriert sich auf einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren von molekularer Perfektion („Fulleren-Nanoröhren“), da diese in einzigartiger Weise günstige elektronische und mechanische Eigenschaften mit chemischer Stabilität vereinen.^[2] Vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten für SWNTs umfassen die Speicherung von Wasserstoff und anderen Gasen^[3] sowie die Verwendung als Quantendrähte,^[4] in elektronischen Bauelementen^[5] oder als Katalysatorträger.^[6] Bis vor kurzem war es kaum möglich, gezielt Fullerenstrukturen im Größenbereich zwischen typischen Fullerenen und langen SWNTs, also mit einer Länge von ca. 10–300 nm, herzustellen. Gerade diese wären aber von größter Bedeutung als mögliche Verbindungsstücke und Bauelemente in der Molekularelektronik. Eine kürzlich erschienene Arbeit von Smalley et al. macht solche „Fullerenröhren“ erstmals leicht zugänglich und eröffnet damit ein äußerst vielversprechendes neues Teilgebiet der Molekulartechnologie.^[7]

Das Verfahren zur Gewinnung von Fullerenröhren umfaßt mehrere innovative Schritte. SWNT-Rohmaterial kann im Laserofen unter Mitwirkung eines Metallkatalysators (Ni, Co, Fe) in Mengen von bis zu 20 g pro Tag produziert werden.^[1c, d] Diese Herstellung im größeren Maßstab liefert jedoch ein Material, das noch erhebliche Mengen an Verunreinigungen im Nanometerbereich enthält (z.B. amorphen Kohlenstoff, „Zwiebelkohlenstoff“ und sphärische Fullerenen; Abbildung 1a). Ein bedeutender erster Schritt ist daher die Reinigung des SWNT-Materials vor dem Zerschneiden. Man kann gereinigte Fullerenfasern in 10–20 Gew.-% Ausbeute erhalten, wenn man die Nanoröhren zunächst in 2.6 M Salpetersäure unter Rückfluß erhitzt, dann in Gegenwart eines oberflächenaktiven Stoffes bei pH 10 in Wasser suspendiert und schließlich durch Cross-flow-Filtration isoliert. Um die Effizienz dieser Reinigungsmethode zu demonstrieren, wurde ein Rohmaterial von besonders schlechter Qualität

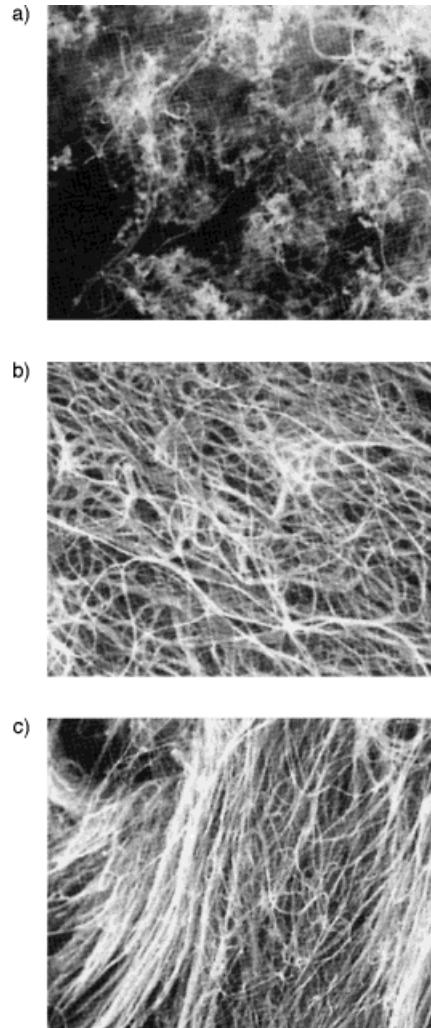


Abbildung 1. REM-Aufnahmen von a) SWNT-Rohmaterial, b) gereinigtem Buckypapier und c) einer gedehnten Kante von gereinigtem Buckypapier (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *Science*^[7]).

gewählt. Raster-Elektronenmikroskop(REM)- und Transmissions-Elektronenmikroskop(TEM)-Aufnahmen lassen erkennen, daß die Fullerenfasern nahezu endlose Stränge bilden, die stark miteinander verwoben sind. Durch Filtration einer Suspension von gereinigten SWNTs durch ein Polytetrafluorethylen-Filter ließen sich einzigartige freistehende Matten („Buckypapier“) aus diesen verknäuelten SWNT-Strängen erhalten. Abbildung 1c zeigt eine auseinandergezogene Kante dieses Buckypapiers. Dabei ist erkennbar, daß das Auseinanderziehen zu einer weitgehenden Ausrichtung der Fullerenstränge führt.

Der nächste Schritt, nämlich das Zerschneiden der nahezu endlosen, verknäuelten Stränge, kann durch einfaches Schneiden des Buckypapiers mit einer Schere oder, etwas raffinierter, durch Beschießen mit relativistischen Goldionen erfol-

[*] Prof. Dr. F. T. Edelmann
Chemisches Institut der Universität
Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg
Fax: (+49) 391-67-12933
E-mail: frank.edelmann@chemie.uni-magdeburg.de

gen. Allerdings erwies sich die Ultraschallbehandlung der gereinigten SWNT-Stränge in einer 3:1-Mischung aus konzentrierter H_2SO_4 und HNO_3 bei 40°C (Raumtemperatur in Houston) als das beste und effektivste Verfahren. Diese spezielle Behandlung hat einen zweifachen Effekt: Zunächst entstehen unter Einfluß des Ultraschalls Löcher in den Röhrenwänden. Der nachfolgende Angriff der oxidierenden Säuremischung erfolgt bevorzugt an den Stellen, an denen die Röhren bereits beschädigt sind. Dies führt letztlich zum Zerschneiden der SWNT-Stränge in dünnerne Strangstücke und einzelne kleingeschnittene Röhren (Abbildung 2).

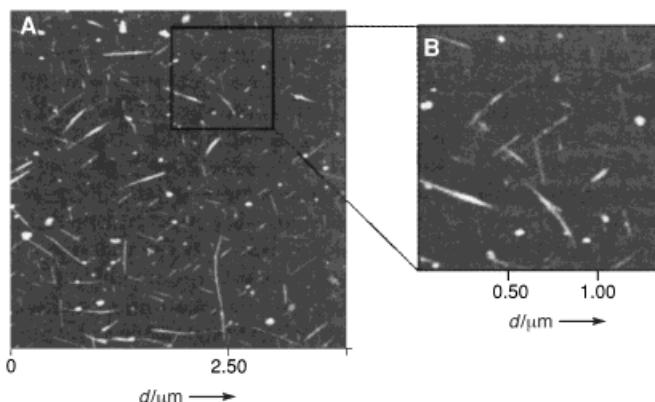


Abbildung 2. AFM-Aufnahmen von Fullerentümern, die aus einer stabilen kolloidalen Suspension auf HOPG abgeschieden wurden (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *Science*^[7]).

Stabile kolloidale Suspensionen der so erhaltenen „Fullerentümern“ lassen sich in Gegenwart anionischer oder nicht-ionischer oberflächenaktiver Stoffe erhalten. Zur Abbildung der geschnittenen Röhren diente ein neu entwickeltes Elektroabscheidungsverfahren, bei dem die suspendierten Nanoröhren vollständig auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) abgeschieden werden. Durch Kraftmikroskopie („atomic force microscopy“, AFM) wurde gezeigt, daß die ursprünglich endlosen Stränge erfolgreich in Fullerentümern zerschnitten wurden (Abbildung 2). Bemerkenswerterweise tendieren die geschnittenen Röhren dazu, sich im Winkel von 120° zueinander anzuordnen. Dieses Phänomen wird nur bei chemisch reinen, molekular perfekten Fullerentümern beobachtet und reflektiert die Geometrie der darunter liegenden Graphitschicht. In weiteren Experimenten wurde gezeigt, daß es auch möglich ist, die geschnittenen Röhren zu „polieren“ und ihre mittlere Länge weiter zu manipulieren. Erreicht wird dies durch fortgesetzte Säurebehandlung der geschnittenen Nanoröhren ohne Einwirkung von Ultraschall. Mischungen von konzentrierter Schwefelsäure mit Salpetersäure oder H_2O_2 wurden erfolgreich eingesetzt, um die mittlere Röhrenlänge in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer der Säure systematisch zu verkürzen. Je nach Reaktionsbedingungen wurden Verkürzungsgeschwindigkeiten zwischen ca. 130 und 200 nm h^{-1} erzielt. Während die Fullerentümern in reinem Wasser leicht ausflocken, sind die unter Zuhilfenahme von oberflächenaktiven Stoffen hergestellten kolloidalen Suspensionen einfach handhabbar und erlauben sogar eine Auf trennung nach unterschiedlichen Röhrenlängen. Abbildung 3 zeigt verschiedene Fraktionen von geschnittenen Fullerentümern.

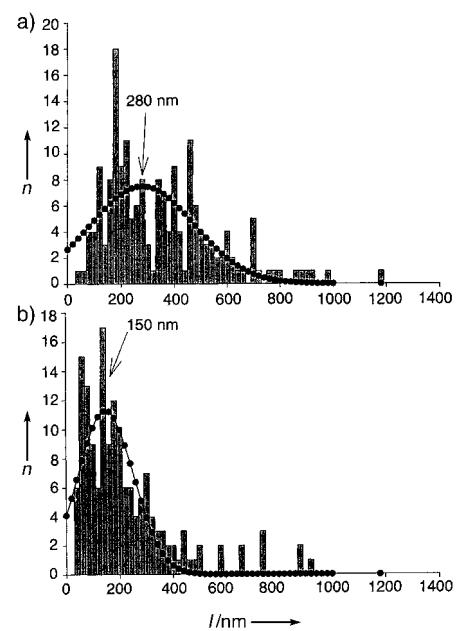


Abbildung 3. Histogramme von zerschnittenen Nanoröhren (a) vor und (b) nach 1 h Rühren in einer Schwefelsäure/Salpetersäure-Mischung (3:1) bei 70°C (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *Science*^[7]).

Nanoröhren, die durch Field-flow-Fraktionierung erhalten und durch AFM analysiert wurden.

In diesem Zusammenhang ist eine neuere Arbeit von Duesberg et al. zu erwähnen, in der über die erfolgreiche Auftrennung von mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (MWNTs) durch Größenausschluß-Chromatographie (SEC) berichtet wird.^[8] Gereinigte MWNTs mit wohldefinierter Größenverteilung sind von großem Interesse für mögliche Anwendungen, z.B. bei der Feldemission oder für elektronische Bauelemente.^[5, 9] Wichtigstes Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines zerstörungsfreien Verfahrens zur Reinigung und Längenseparierung von MWNTs. Bisher bekannte Verfahren wie die Oxidation des Nanoröhren-Rohmaterials gingen meist mit Materialverlusten einher. Diese Verfahren ermöglichen zwar eine effektive Zersetzung kleiner Verunreinigungspartikel, aber ihre Nachteile liegen darin, daß größere Mengen an Material verloren gehen und daß keine Längenseparierung möglich ist.^[10] Das Hauptproblem bei bekannten zerstörungsfreien Verfahren wie der Filtration lag darin, daß die Filterporen sehr leicht verstopfen.^[11] Es wurde nun festgestellt, daß die Größenausschluß-Chromatographie des Nanoröhren-Rohmaterials einen höchst effektiven Zugang zu gereinigten, chemisch nicht modifizierten und längensorientierten MWNTs eröffnet. Die SEC ist bekannt als ausgezeichnete Reinigungsmethode für biologische Makromoleküle und Viruspartikel. Eine Fraktionierung der MWNTs gelang mit zwei hintereinandergeschalteten Säulen, die mit porösem Glas von kontrollierter Porengröße (CPG) gefüllt waren, wobei die mittlere Porengröße 140 bzw. 300 nm betrug. Das dafür verwendete CPG-Material ist chemisch inert und hat den Vorteil einer engen Porengrößenverteilung. Wiederum erfolgte die Charakterisierung der Fraktionen durch TEM- und REM-Aufnahmen sowie durch Kraftmikroskopie (AFM). Abbildung 4 verdeutlicht die Abwesenheit

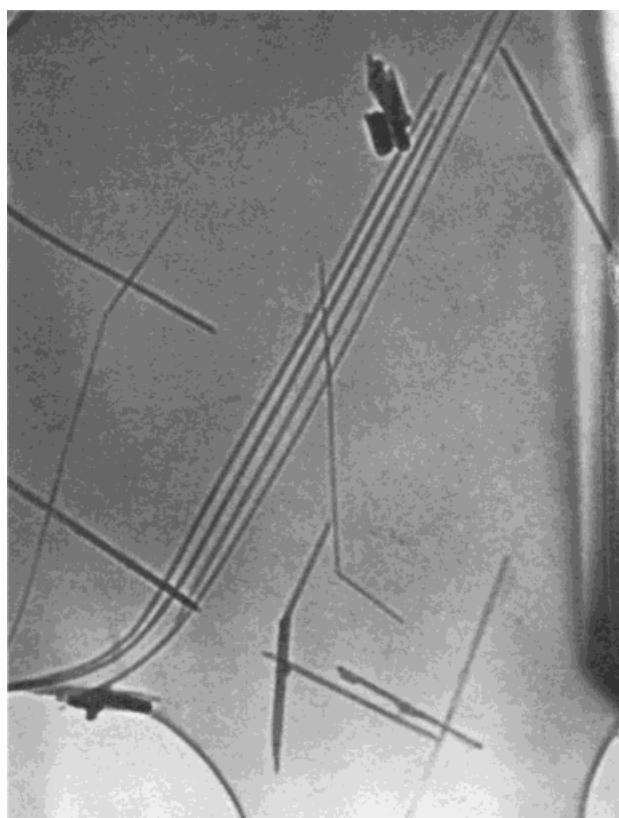


Abbildung 4. REM-Aufnahme von gereinigten MWNTs, adsorbiert auf einem chemisch modifizierten Si-Wafer (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *Chem. Commun.*^[8]).

von kleinen sphärischen Partikeln und somit die erfolgreiche Reinigung der NTs. Darüber hinaus erwies sich die Methode auch als überaus erfolgreich bei der Längenseparierung der Nanoröhren. Die statistische Auswertung der Längenverteilung in den einzelnen Fraktionen erfolgte durch REM- und AFM-Aufnahmen nach Adsorption der Proben auf chemisch modifizierten Si-Wafern. Die mittlere MWNT-Länge in verschiedenen Fraktionen, die nur individuelle Nanoröhren enthielten, variierte dabei zwischen ca. 0.4 und 1.0 µm. Die Autoren machten deutlich, daß das Verfahren auch leicht im größeren Maßstab durchgeführt werden kann und sich durch Anwendung der HPLC-Technik vielleicht noch weiter verfeinern lassen könnte.

Kürzlich berichteten Duesberg et al., daß sich das SEC-Reinigungsverfahren auch auf SWNTs anwenden läßt.^[12] Bei diesem Nanoröhrentyp sind oxidative Verfahren wegen der einwandigen Struktur prinzipiell nicht anwendbar, und bekannte zerstörungsfreie Methoden wie Filtration und/oder Flockung sind mühsam, da ein annehmbarer Reinheitsgrad erst nach mehreren Filtrationsschritten erzielt werden kann. Wieder einmal war die SEC die Methode der Wahl, um reine, chemisch nicht modifizierte SWNTs zu gewinnen, und darüber hinaus ermöglichte sie eine zumindest teilweise Längenseparierung. Im Vergleich zur Reinigung der mehrwandigen Nanoröhren ist die Behandlung der SWNTs etwas komplizierter, da hier die nahezu endlosen Stränge stark miteinander verwoben sind. Zudem sind sie durch Katalysatorpartikel, die von einer Schale aus amorphem Kohlenstoff umhüllt sind, hochgradig vernetzt. Für die Reinigung durch

SEC wurden Nanoröhrendispersionen verwendet, die unter Einwirkung von Ultraschall in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe hergestellt wurden. Es wurde gefunden, daß das dispergierte Nanoröhrenmaterial eine Säule aus porösem Glas mit einer mittleren Porengröße von 300 nm vollständig (mit Ausnahme einiger größerer vernetzter Partikel) passiert. Die AFM- und REM-Charakterisierung der einzelnen Fraktionen wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde gezeigt, daß sich Fraktionen gewinnen lassen, die fast ausschließlich SWNTs enthalten, und daß sich die mittleren Nanoröhrenlängen zwischen den einzelnen Fraktionen signifikant unterscheiden.

Zurück zu den Fullerentümern: Ein weiterer interessanter Aspekt von Smalley's Arbeit ist die chemische Derivatisierung der zerschnittenen Röhren an ihren offenen Enden.^[7] Dieses Experiment kann als ein bedeutender erster Schritt in Richtung auf die Konstruktion von molekularen Maschinen aus Fullerentümern angesehen werden. Unter der Annahme, daß die offenen Enden der Röhren nach der Säurebehandlung zahlreiche Carboxyendgruppen tragen, ließ man die Fullerentümern mit Thionylchlorid reagieren, um diese Endgruppen in die entsprechenden Säurechloridfunktionen umzuwandeln. Die nachfolgende Behandlung mit $H_2N(CH_2)_{11}SH$ in Toluol lieferte Nanoröhren mit amidgebundenen Alkanthiolendgruppen. Durch die Thiolendgruppen war es dann möglich, die funktionalisierten Nanoröhren an 10-nm-Goldteilchen anzuhängen. Abbildung 5 veran-

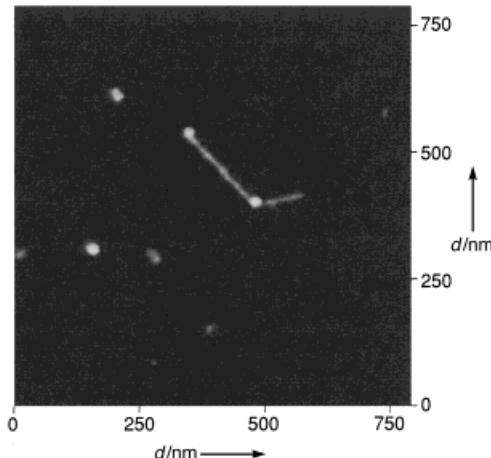


Abbildung 5. „Sieben Minuten vor Drei“: AFM-Bild von zwei derivatisierten Fullerentümern, die an ein Goldkugelchen von 10 nm Durchmesser angehängt sind. Am anderen Ende der längeren Röhre („Minutenzeiger“) hängt ein weiteres Goldteilchen (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *Science*^[7]).

schaulicht, wie die meisten der thiolderivatisierten Nanoröhren an einem oder beiden Enden mit einem Goldteilchen verbunden sind. In einem Kontrollexperiment konnte nachgewiesen werden, daß sich geschnittene SWNTs nur nach dieser speziellen Derivatisierung an Goldteilchen anhängen lassen.

Anordnungen von funktionalisierten Fullerentümern und Metallpartikeln gelten als wichtiger erster Schritt im Hinblick auf die Konstruktion von molekularen Maschinen. Die Arbeit von Smalley et al. gibt auch Anregungen für weitere zukünftige Anwendungsmöglichkeiten in diesem neuen Zweig der

Molekulartechnologie. Beispielsweise wird darauf hingewiesen, daß gerade die interessantesten Spezies, nämlich kleine Nanoröhren mit Längen unter 100 nm, bei den neu entwickelten Filtrationsverfahren verloren gehen. Gerade diese wären aber von speziellem Interesse, da man sich damit der Chemie der molekularen Fullerene annähern würde. Zweifellos werden sich zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet mit der Frage befassen, wie sich solche SWNTs mit Längen von weniger als 100 nm isolieren lassen. Eine spannende Zukunftsvision ist auch das Wiederverschließen der offenen Fullereneröhren an ihren Enden. Möglicherweise läßt sich dies durch einfaches Temperiern bei Temperaturen um 1000–1200 °C erreichen. Man nimmt an, daß das Verschließen von Nanoröhren nach den gleichen Mechanismen erfolgt wie bei der Bildung von Fullererenen. Nach Smalley werden gereinigte Nanoröhren zukünftig auch eine bedeutende Rolle bei der Entwicklung einer Molekularelektronik^[13a] spielen. Jede einzelne Röhre verhält sich nämlich wie ein kohärenter Quantenleiter, und man kann sich durchaus vorstellen, daß sich bald auch „Buckykabel“ aus neuen Kohlenstoffpolymeren konstruieren lassen. Eine hochaktuelle Arbeit von Dai et al. zeigt, daß sich durch innovatives Experimentieren auch ungeahnte Fortschritte bei der Synthese individueller SWNTs erzielen lassen.^[13b] Zunächst wurden regelmäßig angeordnete, mikrometergroße Katalysatorinseln auf einem Si-Wafer abgeschieden. Dazu wurde die Si-Oberfläche mit einem Polymethylmethacrylat(PMMA)-Film überzogen, und auf diesem wurden durch Elektronenstrahl-Lithographie quadratische Löcher erzeugt. Die Löcher wurden mit einem Gemisch der Katalysatorvorstufen ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, Al_2O_3) gefüllt und das Substrat nach Entfernen der PMMA-Maske bei 1000 °C calciniert. In einem nachfolgenden CVD-Prozeß unter Verwendung von Methan wuchsen von den Katalysatorinseln ausgehend perfekte, einzelne SWNTs mit Durchmessern zwischen 0.8 und 3.0 nm und Längen bis zu 20 µm. Einige dieser SWNTs überbrückten sogar benachbarte Inseln, so daß ein makroskopisches elektrisches Netzwerk entstand. Weitere Forschungsarbeiten mit individuellen SWNTs werden durch diese Ergebnisse zweifelsohne gefördert, da die so hergestellten Nanoröhren leicht isolierbar sind und durch SEM- und AFM-Aufnahmen problemlos charakterisiert werden können.

Ein vielversprechender Ansatz zur Manipulation von Kohlenstoff-Nanoröhren ist ihre parallele Anordnung unter Bildung von Membranen,^[14] ein Ziel, das kürzlich von Martin et al. erreicht wurde.^[15a] Diese Forscher benutzten ein CVD-Verfahren mit Ethylen, wobei kein Katalysator erforderlich ist. Wenn man diesen CVD-Prozeß in den Poren (200 nm Durchmesser) einer kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Templatmembran ablaufen läßt, bildet sich in jeder Pore eine Kohlenstoff-Nanoröhre, und zusätzlich werden beide Seiten des Templat mit einem 20 nm dicken Kohlenstofffilm überzogen. Anschließend kann das Aluminiumoxidtemplat in 46proz. HF aufgelöst werden, wobei eine freistehende Membran aus Kohlenstoff-Nanoröhren zurückbleibt. Dabei kommt dem Oberflächenfilm insofern eine wichtige Funktion zu, als er nach dem Entfernen des Aluminiumoxidtemplats die parallel angeordneten Nanoröhren zusammenhält. Abbildung 6 verdeutlicht, daß die Nanoröhren in diesen Membra-

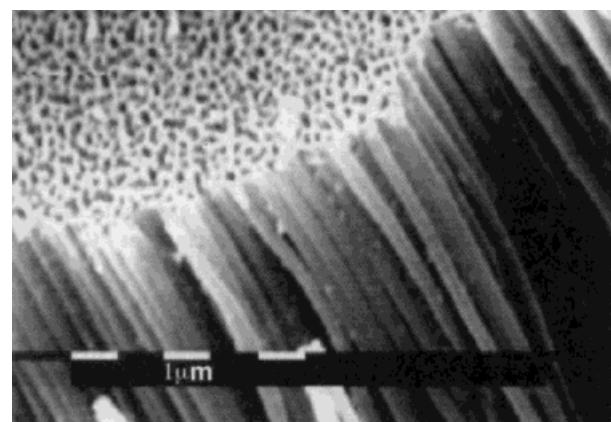


Abbildung 6. REM-Aufnahme einer templatsynthetisierten Kohlenstoff-Nanoröhrenmembran nach Auflösen des Aluminiumoxidtemplats (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *Nature*^[15a]).

nen vertikal nebeneinander angeordnet und an den Enden offen sind.

In Fortsetzung dieser Arbeiten gelang es auch, katalytisch wirksame Nanopartikel in die CVD-templatsynthetisierten Kohlenstoff-Nanoröhren einzubringen. Dazu wurden zunächst die Kohlenstoff/Aluminiumoxidmembranen in wäßrige Lösungen des gewünschten Metallions (z. B. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]/\text{RuCl}_3$ oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) eingetaucht. Nach dem Eintauchen wurden die Membranen an der Luft getrocknet, und die Metallionen wurden im Wasserstoffstrom bei 580 °C zum entsprechenden Metall oder zur Legierung reduziert. Das Auflösen des Aluminiumoxidtemplats geschah dann in gleicher Weise wie bei den metallfreien Membranen. Abbildung 7 zeigt eine TEM-Aufnahme einer einzelnen Röhre, die durch

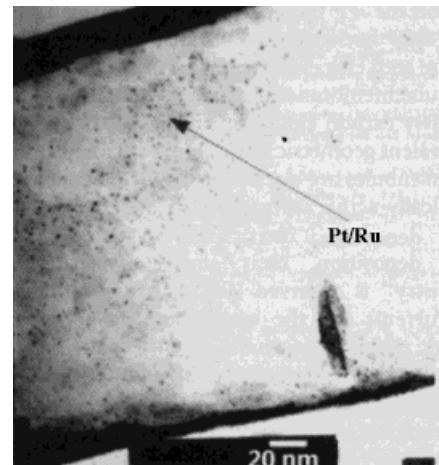


Abbildung 7. TEM-Aufnahme einer mit Pt/Ru-Nanopartikeln gefüllten Röhre (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *Nature*^[15a]).

Ultraschall aus dem Membranverbund herausgelöst wurde. Durch die Röhrenwände hindurch kann man deutlich Pt/Ru-Partikel erkennen. Solche katalysatorbeladenen Membranen können bei der elektrokatalysierten O_2 -Reduktion und der Methanoloxidation eingesetzt werden; beide Reaktionen sind für die Bernnstoffzellentechnologie von Bedeutung.

Darüber hinaus lassen sich im Röhreninneren abgelagerte Eisenpartikel dazu verwenden, durch CVD dünner Nano-

röhren in den templatsynthetisierten Röhren wachsen zu lassen („Rohr-im-Rohr-Membranen“).^[15a] Abbildung 8 zeigt eine solche durch Fe-katalysierte CVD erzeugte dünnere Nanoröhre im Inneren einer dickeren Röhre. Diese Ergeb-

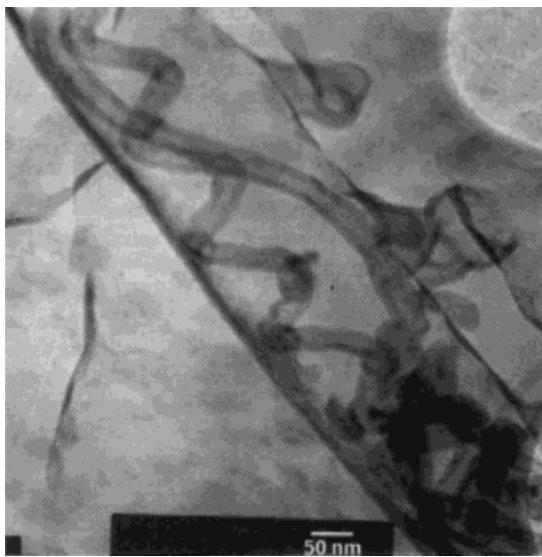


Abbildung 8. TEM-Aufnahme von Kohlenstoff-Nanoröhren, die durch Fe-katalysierte CVD hergestellt wurden, im Inneren von templatsynthetisierten äußeren Röhren („Rohr-im-Rohr-Membranen“) (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *Nature*^[15a]).

nisse könnten durchaus positive Auswirkung auf die Entwicklung besserer Lithiumionenbatterien haben, da Kohlenstoff in solchen Batterien das Anodenmaterial der Wahl ist. Tatsächlich wurde festgestellt, daß die Nanoröhrenmembranen Lithiumionen reversibel einlagern können. Damit konnte erstmals gezeigt werden, daß Nanoröhren zur reversiblen Lithiumionenintercalation befähigt sind.

Kohlenstoff-Nanoröhren sind auch als gute Elektronenemitter bekannt. Daher wird seit ihrer Entdeckung viel über die mögliche Verwendung von Nanoröhren bei der Konstruktion von Flachbildschirmgeräten spekuliert. Voraussetzung für einen echten Durchbruch auf diesem Gebiet wäre allerdings eine perfekte parallele Anordnung der Nanoröhren auf einer flachen Oberfläche. Einen ersten Erfolg in dieser Richtung verbuchten kürzlich Ren und Mitarbeiter, indem es ihnen gelang, absolut parallel angeordnete Kohlenstoff-Nanoröhren großflächig auf nickelbeschichtetem Glas aufzuwachsen zu lassen.^[15b] Bei dem verwendeten Plasma-CVD-Verfahren diente Acetylen als Kohlenstoffquelle und Ammoniak als Katalysator und Verdünnungsmittel. Die Verwendung von Ammoniak machte es möglich, die Reaktion bei Temperaturen unterhalb von 666 °C durchzuführen, also noch unterhalb der Vorspanntemperatur des besten Displayglases. Eine REM-Untersuchung der vom Glasträger abgelösten Nanoröhren ergab eine perfekte parallele Anordnung über die gesamte Fläche. Jede einzelne Nanoröhre war am Ende mit einer Nickelkappe verschlossen. Dabei war es möglich, über die Variation der Dicke der Nickelschicht den Röhrendurchmesser im Bereich zwischen 20 und 400 nm zu steuern. Mit diesen Ergebnissen ist man dem Ziel der Konstruktion von Flachbildschirmen mit Kohlenstoff-Nanoröhren ein gutes Stück nähergekommen.

Ein weiteres spannendes Feld für innovative Anwendungen von Nanoröhren wurde jüngst von Lieber et al. eröffnet. Sie untersuchten die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhrenspitzen und funktionalisierten Nanoröhren als hochauflösende Sonden in Chemie und Biologie. Basierend auf Vorarbeiten von Smalley et al.^[16] berichteten Lieber et al. über Kraftmikroskop(AFM)-Abbildungen mit Kohlenstoff-Nanoröhrenspitzen.^[17] Im allgemeinen ist die Auflösung bei der AFM durch Größe und Form der kommerziell erhältlichen pyramidenförmigen Siliciumprobenköpfen limitiert. Eine wesentliche Verbesserung konnte nun dadurch erzielt werden, daß MWNTs oder SWNTs auf den Spitzen der Siliciumeinkristall-Probenköpfen montiert wurden (Abbildung 9); dies wurde unter einem optischen Mikroskop mit Hilfe von Acrylkleber durchgeführt.

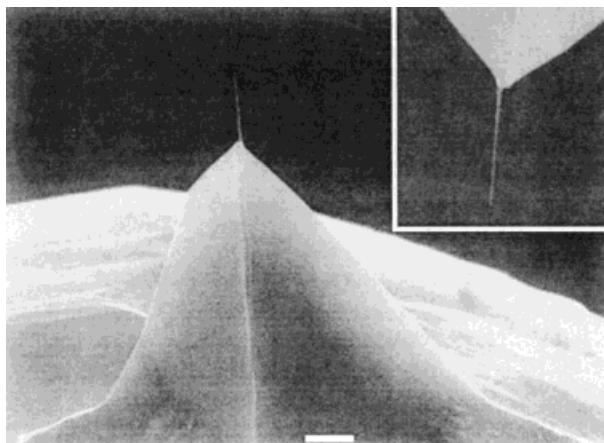


Abbildung 9. REM-Aufnahme einer MWNT-Spitze, die auf einem Silicium-Einkristall-Probenkopf befestigt ist. Der Balken entspricht 1 µm (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *J. Am. Chem. Soc.*^[17]).

AFM-Abbildungen ließen erkennen, daß die Nanoröhrenspitzen aus dicht gepackten Nanoröhrenbündeln bestehen. Der durchschnittliche Radius der MWNT-Spitzen betrug 9 nm (13–20 nm bei den Si-Probenkopfspitzen). Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß sich die Nanoröhrenspitzen im Falle einer Verunreinigung oder Beschädigung mit einer einfachen Feldverdampfungstechnik verkürzen und regenerieren lassen. Die Anordnungen aus MWNT-Spitzen liefern sowohl bei der Untersuchung tiefer Risse oder steiler Kanten (z.B. in elektronischen Bauteilen) als auch bei der Untersuchung empfindlicher organischer und biologischer Proben überragende Ergebnisse. Da sich die Nanoröhren bekanntermaßen oberhalb einer kritischen Kraft elastisch durchbiegen,^[18] werden solche biologischen Objekte nicht beschädigt. Als Test für die Effizienz der Kohlenstoff-Nanoröhrenspitzen bei der hochauflösenden Abbildung von biologischen Proben wurden $\text{A}\beta$ 40-Fibrillen untersucht, die bei der Alzheimer-Krankheit eine Rolle spielen.^[19] Bereits zuvor waren solche $\text{A}\beta$ -Fibrillen kraftmikroskopisch untersucht worden.^[20] Abbildung 10 zeigt ein typisches Bild einer $\text{A}\beta$ -Fibrille, das mit der MWNT-Spitzen-Technik erhalten wurde. Gegenüber früheren AFM-Studien besticht dieses Bild durch eine deutlich höhere Auflösung und zeigt sogar ein Detail, das mit anderen Methoden nicht erkannt werden konnte, nämlich die Verengung nach dem Verzweigungspunkt. Es ist zu erwarten,

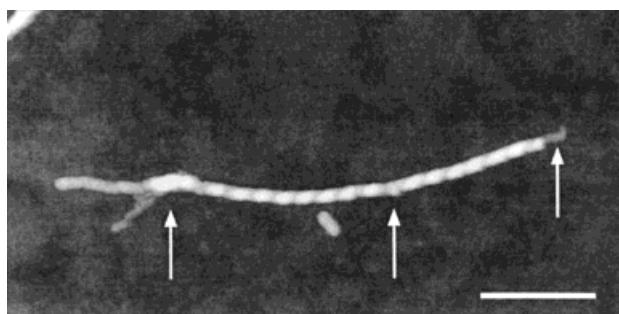


Abbildung 10. Typisches AFM-Bild einer A_β40-Fibrille, das mit einer MWNT-Spitze erhalten wurde. Der weiße Balken entspricht 250 nm (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *J. Am. Chem. Soc.*^[17]).

daß sich diese neue Methode durch Verwendung von SWNT-Spitzen, bei denen der mittlere Radius nur 3 nm beträgt, sogar noch weiter verbessern läßt. Wenn es eines Tages möglich wird, einzelne Nanoröhren an den Enden der Spitzen anzubringen, sollte sich sogar echte molekulare Auflösung erreichen lassen. Die Radien einzelner SWNTs liegen im Bereich von nur etwa 0.5 nm.^[21b]

Anwendungsmöglichkeiten in verschiedenen Bereichen von Chemie und Biologie sind auch von Molekularsonden auf der Basis kovalent funktionalisierter Nanoröhren zu erwarten, wie sie kürzlich ebenfalls von Lieber et al. beschrieben wurden.^[21] In diesen Arbeiten wird der Frage nachgegangen, ob man Nanoröhren chemisch so manipulieren kann, daß man mit ihnen auf molekularer Ebene Materie abtasten und manipulieren kann. Der Lösungsansatz ähnelt im Prinzip der von Smalley et al. beschriebenen Funktionalisierung von Fullerenröhren^[7] und geht von der Tatsache aus, daß oxidierte Nanoröhren an ihren offenen Enden von Carboxygruppen begrenzt werden. Diese Carboxyendgruppen lassen sich nach dem Verfahren der chemischen Kraftmikroskopie (chemical force microscopy, CFM) „titrieren“, indem bei unterschiedlichen pH-Werten die Adhäsionskraft zwischen den MWNT-Spitzen und einer hydroxyterminierten selbstorganisierten Monoschicht (self-assembled monolayer, SAM) als Substrat (z.B. 11-Sulfanylundecanol auf goldbeschichtetem Glimmer) gemessen wird.^[21a] Solche Krafttitrationen zeigten bei etwa pH 4.5 einen wohldefinierten Abfall der Adhäsionskraft, was der Deprotonierung der Carboxyendgruppen entspricht. Eine chemische Modifizierung der Röhrenenden wurde durch Kupplung der Carboxygruppen mit Benzylamin oder Ethylendiamin in Gegenwart eines wasserlöslichen Carbodiimids (Abbildung 11) erzielt. Diese Experimente belegen zweifelsfrei das Vorhandensein von Carboxygruppen an den Enden der Nanoröhrenspitzen und führen zu Probenköpfen, die entweder durch ionisierbare hydrophobe (Benzylamin) oder ionisierbare Endgruppen (Ethylendiamin) modifiziert sind.

Man ging nun von der Arbeitshypothese aus, daß es deutliche Unterschiede in der Adhäsionskraft geben müßte, wenn z.B. carboxyterminierte Nanoröhrenspitzen entweder mit COOH-terminierten SAMs oder mit CH₃-terminierten SAMs wechselwirken.^[21a] Umgekehrt sollten die mit Benzylamin kovalent modifizierten Spitzen stärker mit den CH₃-Regionen als mit den COOH-Regionen eines SAM-Substrats wechselwirken. In der Tat gelang mit den funktionalisierten

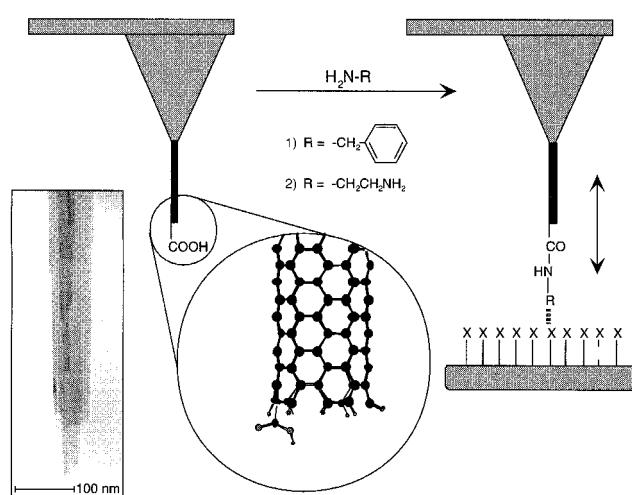


Abbildung 11. Das Diagramm veranschaulicht die chemische Modifizierung einer carboxyterminierten Nanoröhrenspitze durch Kupplung mit einem Amin und die Verwendung solcher Probenköpfen für chemisch empfindliches Abbilden (X = funktionelle Gruppen einer Substratoberfläche). Die MWNT-Spitzen sind auf der Pyramiden spitze eines goldbeschichteten Si-Einkristalls befestigt (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *Nature*^[21a]).

Nanoröhren die Abbildung gemusterter Substrate. Abbildung 12 zeigt eine mit den funktionalisierten Nanoröhren erhaltene Darstellung eines Substrats, bei dem das Muster aus einem CH₃-terminierten Quadrat und einer umgebenden Fläche besteht, die durch COOH-Gruppen terminiert ist. Die beobachteten Phasendifferenzen zwischen den beiden Bereichen der Probe röhren von unterschiedlichen Phasenverzögerungen her, die ihrerseits mit Unterschieden in der Adhäsionskraft korrelieren. Mit anderen Worten: Die Methode ist

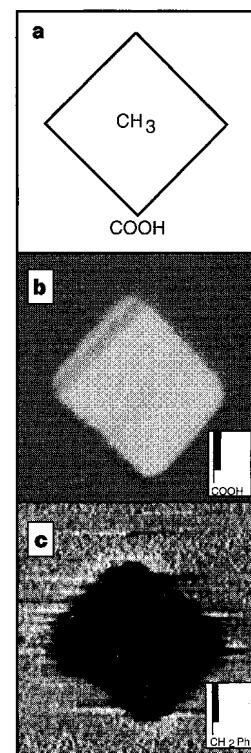
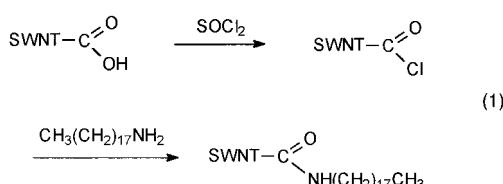


Abbildung 12. Chemisch empfindliches Abbilden von gemusterten Substraten mit funktionalisierten Nanoröhrenspitzen. a) Schematische Darstellung eines Musters aus einem methylterminierten Quadrat, umgeben von einer COOH-terminierten Fläche; b) Abbildung des Musters, die mit einer unmodifizierten (COOH-terminierten) Nanoröhrenspitze erhalten wurde; c) Abbildung, die mit einer benzylaminmodifizierten (phenyl-terminierten) Nanoröhrenspitze aufgezeichnet wurde (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *Nature*^[21a]).

geeignet, Unterschiede in der chemischen Funktionalität sichtbar zu machen, auch wenn zwischen den verschiedenen Substratbereichen keinerlei Höhendifferenz besteht.

Das hier beschriebene Modifizierungsverfahren ließ sich kürzlich auch erfolgreich auf SWNTs übertragen:^[21b] Mit selektiv modifizierten SWNTs lassen sich Abbildungen von chemisch gemusterten Proben erhalten, die durch ihre außergewöhnlich hohe laterale Auflösung beeindrucken. Die chemische Modifizierung der Endgruppen wurde auch dazu verwendet, SWNTs erstmals in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich zu machen.^[22] Dazu wurden SWNTs zunächst nach der Methode von Smalley gereinigt^[7] und durch Behandlung mit Thionylchlorid in die Säurechloride überführt. Der entscheidende Schritt bei der erfolgreichen Herstellung löslicher SWNTs (*s*-SWNTs) war die Reaktion von SWNT-COCl mit überschüssigem Octadecylamin bei höheren Temperaturen [Gl. (1)]. Während dieser Reaktion nimmt das



Volumen der Nanoröhren um ein mehrfaches zu, was darauf zurückzuführen ist, daß die ursprünglichen SWNT-Bündel in einzelne SWNTs auseinanderfallen. Die so erhaltenen *s*-SWNTs lösen sich mit schwarzer Farbe in chlorierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in CS₂. Eine erste Untersuchung ihrer Reaktivität ergab, daß sich Dichlorcarben an die Wände der löslichen SWNTs addieren läßt. Zukünftige Untersuchungen werden zeigen, ob die Lösungsschemie von *s*-SWNT-Wänden möglicherweise mit der der Fullerene konkurrieren kann. Gegenstand zukünftiger Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet wird sicherlich auch die Verwendung von *s*-SWNTs als Vorstufen für Copolymeren auf Nanoröhrenbasis sowie als neuartige Liganden in ungewöhnlichen Übergangsmetallkomplexen sein.

Eine weitere faszinierende Anwendungsmöglichkeit ist die Untersuchung biologischer Systeme im Nanometerbereich mit kovalent funktionalisierten Nanoröhrenspitzen. Als anschauliches Demonstrationsobjekt wurde das Ligand-Rezeptor-System Biotin-Streptavidin ausgewählt.^[23] Durch Amidbildung zwischen den Carbonsäureendgruppen und 5-(Biotinamido)pentylamin wurden zunächst Nanoröhrenspitzen hergestellt, die mit Biotinliganden kovalent modifiziert waren. Nachfolgende Kraft/Auslenkungsmessungen an Glimmeroberflächen mit immobilisiertem Streptavidin ergaben wohldefinierte Bindungskraftquanten von ca. 200 pN pro Biotin/Streptavidin-Paar (Abbildung 13). In Vergleichsexperimenten mit unmodifizierten Kohlenstoff-Nanoröhrenspitzen wurde dagegen keinerlei Adhäsion registriert.

Nach diesen Ergebnissen rückt die Möglichkeit in greifbare Nähe, individuelle aktive Liganden, Proteine oder andere Makromoleküle an den Enden von Kohlenstoff-Nanoröhrenspitzen zu fixieren und mit den so funktionalisierten Nanoröhren-Probenköpfen hochauflöste „Landkarten“ der Bindungsbereiche von Proteinen oder Membranen zu erstellen.

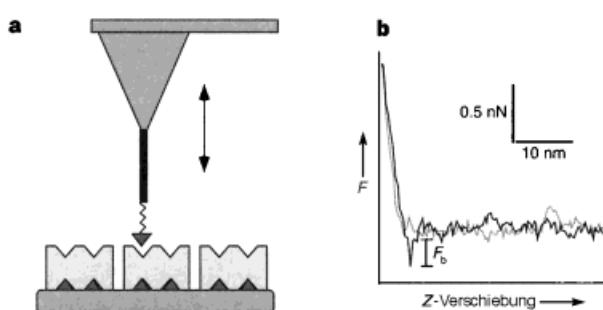


Abbildung 13. Ligandenmodifizierte Nanoröhrenspitzen als biologische Sonden. a) Schematische Darstellung einer Nanoröhrenspitze, die mit einem Biotinliganden (schwarzes Dreieck) funktionalisiert ist und mit immobilisierten Streptavidin-Proteinrezeptoren (hellgraue Blöcke) wechselt. b) Kraft/Auslenkungskurve, aufgezeichnet mit einer biotinmodifizierten Nanoröhrenspitze auf der Streptavidin-Oberfläche (F_b = Bindungskraft) (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus *Nature*^[21a]).

Ein anderes Gebiet, in dem solche Nanoröhrenspitzen erfolgreich zum Einsatz kommen könnten, ist die Abbildung von selbstorganisierten Polymeren oder biologischen Materialien. Spannende Zukunftsvisionen könnten Wirklichkeit werden, wenn es gelänge, Metallkatalysatoren an den Enden von Kohlenstoff-Nanoröhren zu fixieren. Es bleibt zukünftigen Forschungen vorbehalten, zu zeigen, ob sich mit derartigen „Zauberstäben“ Strukturen auf molekularer Ebene verändern oder kreieren lassen. Ohne Zweifel aber wird sich aus der Chemie und Physik der Kohlenstoff-Nanoröhren ein völlig neuer Zweig der Molekulartechnologie entwickeln.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1381–1387

Stichwörter: Größenausschluß-Chromatographie • Kohlenstoff • Kohlenstoffallotrope • Nanoröhren • Nanostrukturen

- [1] a) T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, *358*, 220; b) D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J. H. Hafner, D. W. Owens, P. G. Kotula, C. B. Carter, J. H. Weaver, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, *Science* **1994**, *266*, 1218; c) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, *273*, 483; d) T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 49; e) K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A. Lucas, *Synth. Met.* **1996**, *77*, 31; f) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **1997**, *388*, 756; g) S. Subramoney, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1157.
- [2] a) E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science* **1997**, *277*, 1971; b) B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *Am. Sci.* **1997**, *85*, 324.
- [3] a) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* **1997**, *386*, 377; b) G. E. Gadd, M. Blackford, S. Moriga, N. Webb, P. J. Evans, A. Day, Q. Hua, *Science* **1997**, *277*, 933.
- [4] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature* **1997**, *386*, 474.
- [5] S. Saito, *Science* **1997**, *278*, 77.
- [6] a) M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **1996**, *74*, 62; b) R. M. Baum, *Chem. Eng. News* **1997**, *75*, 39; c) J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P. M. Ajayan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7935; d) J. Sloan, J. Cook, M. L. H. Green, J. L. Hutchison, R. Tenne, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1089.
- [7] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-

- S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1998**, *280*, 1253.
- [8] G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp, S. Roth, *Chem. Commun.* **1998**, 435.
- [9] a) W. A. de Heer, J.-M. Bonard, K. Fauth, A. Chatelain, L. Forro, D. Ugarte, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 87; b) L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 971; c) S. Saito, *Science* **1997**, *278*, 77.
- [10] a) T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, T. Tanigaki, *Nature* **1994**, *367*, 519; b) H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 275.
- [11] a) W. A. de Heer, W. S. Bacsa, A. Chatelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro, D. Ugarte, *Science* **1995**, *268*, 845; b) J.-M. Bonard, T. Stora, J.-P. Salvatet, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forro, W. A. de Heer, A. Chatelain, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 827.
- [12] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Appl. Phys. A* **1998**, *67*, 117.
- [13] a) N. S. Gettys, *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 667; b) J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. Dai, *Nature* **1998**, *395*, 878.
- [14] a) M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Nature* **1997**, *388*, 52; b) W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhuo, R. A. Zhao, G. Wang, *Science* **1996**, *274*, 1701; c) R. V. Parthasarathy, K. L. N. Phani, C. R. Martin, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 896; d) T. Kyotani, L. Tsai, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2190; e) J. Li, M. Moskovits, T. L. Haslett, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1963.
- [15] a) G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature* **1998**, *393*, 346; b) Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science* **1998**, *282*, 1105.
- [16] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature* **1996**, *384*, 147.
- [17] S. S. Wong, J. D. Harper, P. T. Lansbury, Jr., C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 603.
- [18] a) E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science* **1997**, *277*, 1971; b) E. Wilson, *Chem. Eng. News* **1998**, *76*(47), 11.
- [19] a) P. T. Lansbury, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 317; b) D. J. Selkoe, *Science* **1997**, *275*, 630.
- [20] a) J. D. Harper, S. S. Wong, C. M. Lieber, P. T. Lansbury, *Chem. Biol.* **1997**, *4*, 119; b) W. B. Stine, S. W. Snyder, U. S. Ladror, W. S. Wade, M. F. Miller, T. J. Perun, T. F. Holzman, G. A. Krafft, *J. Protein Chem.* **1996**, *15*, 193.
- [21] a) S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Nature* **1998**, *394*, 52; b) S. S. Wong, A. T. Woolley, E. Joselevich, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8557.
- [22] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95.
- [23] a) O. Livnah, E. A. Bayer, M. Wilchek, J. L. Sussman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5076; b) E.-L. Florin, V. T. Moy, H. E. Gaub, *Science* **1994**, *264*, 415; c) G. U. Lee, D. A. Kidwell, R. J. Colton, *Langmuir* **1994**, *10*, 354; d) M. Li, K. K. W. Wong, S. Mann, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 23.