

Quantitative Erzeugung von Kohlenstoff-Nanoröhren aus einer metallorganischen Vorstufe

Marko Burghard*

Stichwörter:

Cobalt · Heterogene Katalyse · Kohlenstoff · Nanoröhren · Thermolysen

Kohlenstoff-Nanoröhren können aus einer Kohlenstoffquelle bei erhöhten Temperaturen gewonnen werden. Dieses „Rezept“ funktioniert so gut, dass hierdurch umfangreiche Forschungsarbeiten zur chemischen Synthese dieser bemerkenswerten Kohlenstoff-Allotrope angeregt wurden. Zwischenzeitlich haben sich vor allem drei Syntheseverfahren etabliert: die Bogenentladung,^[1] die Laserablation^[2] und die chemische Gasphasen-Abscheidung (chemical vapor deposition, CVD).^[3] Alle drei Methoden gestatten die Erzeugung sowohl einwandiger (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) als auch mehrwandiger (multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs) Kohlenstoff-Nanoröhren. Während bei der Laserablation und der Bogenentladung Graphit als Kohlenstoffquelle dient, werden für die CVD kleine Moleküle wie Kohlenwasserstoffe oder Kohlenmonoxid verwendet (Abbildung 1).

Die beiden ersten Methoden ergeben in Anwesenheit eines geeigneten Übergangsmetallkatalysators (z.B. Eisen, Cobalt, Nickel) SWCNTs, während ohne Katalysator MWCNTs entstehen. Bei der CVD hingegen wird ohne Metallkatalysator hauptsächlich amorpher Kohlenstoff gebildet. Ob in diesem Prozess vorzugsweise MWCNTs oder SWCNTs erhalten werden, hängt von der Kohlenstoffquelle, der Art des Metallkatalysators, der Anwesenheit von

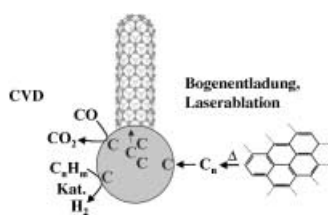


Abbildung 1. Schema der Bildung von Kohlenstoff-Nanoröhren, aufgezeigt am Beispiel des Basiswachstums von einwandigen Nanoröhren. Dargestellt sind die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, die Disproportionierung von Kohlenmonoxid sowie die Verdampfung von Graphit als mögliche Quellen für Kohlenstoffatome. Die im Metall-Katalysatorpartikel gelösten Kohlenstoffatome werden in die Metall-Kohlenstoff-Bindungen am Ende der wachsenden Röhre eingebaut.

Additiven sowie der Reaktionstemperatur ab. Im Allgemeinen ist bei hohen Temperaturen ($\geq 1000^\circ\text{C}$) und einer geringen Kohlenstoffzufuhr in Gegenwart einer Schwefelquelle (z.B. Thiophen) die Bildung von SWCNTs bevorzugt.^[4] Zur Herstellung des für die CVD benötigten Katalysators können Metalle, Metallsalze oder Metallkomplexe mithilfe unterschiedlicher physikalischer Methoden, wie Gasphasenabscheidung oder Abscheidung aus Lösung, auf das Substrat gebracht werden. In vielen Fällen erfolgt eine Weiterbehandlung, um die Bildung kleiner Metallpartikel z.B. durch Gasphasen-Ätzung oder Beschuss mit Plasma-Ionen einzuleiten oder die Metall-Vorstufen zu zersetzen.

Die Hauptschwierigkeiten dieser Synthese von Nanoröhren lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Reinheit und das Ausmaß der Graphitisierung liegen oftmals weit hinter den Bedürfnissen der Experimentatoren zu-

rück; die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie amorphem Kohlenstoff, Fullerenen und sphärischen Kohlenstoffpartikeln lässt sich schwer unterdrücken; die niedrigen Ausbeuten und hohen Kosten einiger dieser Verfahren verhindern ihre breite Anwendung. Es gab etliche Bemühungen zur Überwindung der Schwierigkeiten, wobei insbesondere die CVD-Methode zu einem sehr effektiven Syntheseverfahren weiterentwickelt wurde.

Ein wichtiges Ziel war, SWCNTs direkt auf einer strukturierten Oberfläche als Basis zur Herstellung elektrischer Bauelemente oder chemischer Sensoren wachsen zu lassen.^[5] Es wurde gezeigt, dass ein elektrisches Feld effektiv zur Ausrichtung der SWCNTs während der Synthese genutzt werden kann.^[6] Ferner gelang es mit einem Wachstumsprozess auf vorgefertigten Elektroden, die SWCNTs direkt in elektronische Stromkreise einzubauen.^[7] Bemerkenswerte Fortschritte wurden auch bei der Steuerung des Nanoröhrendurchmessers durch nahezu monodisperse, nanometergroße Katalysatorpartikel erzielt. Eine Korrelation zwischen dem Durchmesser der SWCNTs und der Partikelgröße des Katalysators ist mittlerweile gut dokumentiert.^[8] Das CVD-Verfahren hat ferner die Herstellung extrem langer SWCNTs ermöglicht. So wurden millimeterlange SWCNTs durch katalytische Spaltung von Kohlenmonoxid erzeugt.^[9]

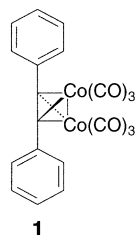
Eine im Jahr 1997 eingeführte Methode, die mit einem mobilen Katalysator arbeitet, war eine wichtige Weiterentwicklung bei der Synthese von MWCNTs.^[10] In diesem Prozess wird der Katalysator, statt auf einer Oberfläche fixiert zu sein, kontinuierlich in

[*] Dr. M. Burghard
Max-Planck-Institut für
Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1
70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1010
E-mail: m.burghard@fkf.mpg.de

die Gasphase zugefügt, wodurch ein hoher Durchsatz bei der Herstellung von MWCNTs erreicht wird. Hierfür wurden in erster Linie Carbonylmetallkomplexe, Metallocene oder Metallphthalocyanine als Vorstufen für den Katalysator verwendet.^[11] Vor kurzem wurde die Plasma-CVD genauer untersucht, da diese Methode gegenüber der thermischen Variante eine bessere vertikale Ausrichtung der MWCNTs gestattet. Vertikal angeordnete Röhren sind vielversprechend für Anwendungen in Feldemissions-Bauelementen (z.B. Flachbildschirmen), als Elektroden für Biosensoren oder als Membranen zur Molekülfiltration. Demgegenüber sind horizontal ausgerichtete MWCNTs wichtig für die Realisierung elektrischer Schaltkreise. Derartige Konstrukte wurden beispielsweise in Form von mm-langen Brücken aus MWCNTs realisiert, die zwischen zwei parallel angeordneten Stegen gewachsen sind.^[12]

Ein alternativer Zugang zu MWCNTs, der auf einer einzelnen Komponente basiert, ist die Pyrolyse metallorganischer Vorstufen, die zugleich als Kohlenstoffquelle und Katalysator dienen. Die ersten Moleküle, aus denen MWCNTs in einem CVD-Prozess direkt gewonnen wurden, waren Phthalocyanine von Nickel, Eisen oder Cobalt.^[13] Erwähnenswert ist, dass die Verwendung von Phthalocyaninen zum Einbau von Stickstoffatomen in der Peripherie und im inneren Zylinder der MWCNTs führt.^[14] Später wurde von Vollhardt et al. eine Nanoröhrensynthese vorgestellt, die auf den CVD-Schritt verzichtet (Feststoffsynthese). Sie erhielten bei der Pyrolyse (800°C) bestimmter Cobalt-oligoalkinkomplexe MWCNTs,^[15] allerdings nur in mäßigen Ausbeuten (bis etwa 60%) und mit graphitischen Nebenprodukten. Ein Meilenstein in der Feststoffsynthese

von Nanoröhren ist die kürzlich von derselben Gruppe beschriebene nebenproduktfreie Umsetzung des Diphenylethincobalt-Komplexes **1** zu MWCNTs bei der Thermolyse (650°C).^[16]



denen Cobaltpartikel zu lösen und somit das Rohmaterial zu reinigen. Mit dieser Synthesemethode, mit der bislang nur frei stehende Filme aus MWCNTs erzeugt wurden, sollte es auch möglich werden, MWCNTs direkt auf mit dem Metallkomplex versehenen Oberflächenbereichen wachsen zu lassen. Während die Strukturierung des Komplexes in mikroskopische Oberflächenmuster auf lithographischem Wege voraussichtlich schwierig sein wird, sollte der Tintenstrahldruck dafür sehr geeignet sein. Diese Methode wurde von Ago et al. angewendet, um strukturierte Bereiche aus Cobalt-Nanopartikeln für das regio-selektive Wachstum von MWCNTs zu erzeugen.^[17]

Ferner könnte angesichts der vielversprechenden Ergebnisse, die kürzlich mit der CVD von Eisenphthalocyanin erzielt wurden,^[18] eine direkte Steuerung des Röhrendurchmessers erreichbar werden. Tatsächlich gelang es bereits, durch den Zusatz von Hexacarbonylmolybdän, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, bei der Pyrolyse von **1** dünnere Nanoröhren aus nur 3–5 Wänden herzustellen. Von besonderer Wichtigkeit wird die zukünftige Analyse der einzelnen Stufen der Feststoffsynthese sein, die Einblicke auch in den Wachstumsmechanismus bei den alternativen Herstellungsmethoden gewähren könnte.

Die unter optimierten Bedingungen erzeugten MWCNTs haben gut graphitisierte innere Schalen. Ferner gestattet die poröse Struktur des gebildeten Netzwerks den Zutritt verdünnter Säuren, um die vorhan-

- [1] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, 358, 220–222.
- [2] T. Guo, P. Nikolaev, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49–54.
- [3] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H. W. Kroto, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54, 1841–1848.
- [4] H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 3282–3284.
- [5] H. J. Dai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1035–1044.
- [6] A. Ural, Y. M. Li, H. J. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 3464–3466.
- [7] N. R. Franklin, Q. Wang, T. W. Tombler, A. Javey, M. Shim, H. J. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 913–915.
- [8] a) Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 11424–11431; b) C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2429–2433.
- [9] S. Huang, X. Cai, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5636–5637.
- [10] L. C. Qin, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, 16, 457–459.
- [11] A. Huczko, *Appl. Phys. A* **2002**, 74, 617–638.
- [12] A. Y. Cao, P. M. Ajayan, G. Ramanath, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 356–358.
- [13] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, E. Ota, S. Yoshimura, *Carbon* **1997**, 35, 195–201.
- [14] K. Suenaga, M. Yudasaka, C. Colliex, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 365–372.
- [15] P. I. Dosa, C. Erben, V. S. Iyer, K. P. C. Vollhardt, I. M. Wasser, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10430–10431.
- [16] V. S. Iyer, K. P. C. Vollhardt, R. Wilhelm, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4515–4519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4379–4383.
- [17] H. Ago, K. Murata, M. Yumura, J. Yotani, S. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 811–813.
- [18] A. R. Harutyunyan, G. Chen, P. C. Eklund, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 4794–4796.