

Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren ohne Metallkatalysator – eine überraschende Entdeckung**

Andreas Hirsch*

CVD (chemical vapor deposition) · Heterogene Katalyse · Kohlenstoffnanoröhren · Nanopartikel

Kohlenstoffnanoröhren zeichnen sich durch höchst außergewöhnliche elektronische und mechanische Eigenschaften aus.^[1-3] Insbesondere einwandige Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) sind äußerst attraktive Materialien für eine Reihe von Anwendungen, z.B. als Quellen für Elektronen durch Feldemission^[4,5] oder für Rastersonden.^[6,7] Zudem ist ihre Verwendung in nanoelektronischen Bauteilen^[8-11] oder als Bausteine in elektrochemischen Energiespeichersystemen eine vielversprechende Zukunftsperspektive.^[12,13] SWNTs sind des Weiteren der Inbegriff der ultimativen Kohlenstofffaser und weisen die bisher höchste dokumentierte thermische Leitfähigkeit^[14] und Zugfestigkeit^[15] auf. Mit einem Elastizitätsmodul von 1 TPa sind sie bis zu 100 Mal stärker als Stahl. Anders als bei mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWNTs) ist ihre Synthese im Kilogramm-Maßstab jedoch immer noch schwierig.

Die SWNT-Herstellungsverfahren können in drei Kategorien unterteilt werden: a) Laserablation, b) Lichtbogenentladung und c) chemische Gasphasenabscheidung (CVD).^[16,17] Während bei den Verfahren a und b Graphit als Ausgangsmaterial verwendet wird, beruht das CVD-Verfahren auf dem Einsatz von kleinen gasförmigen Vorläufermolekülen wie Methan, Acetylen, Alkoholen oder Kohlenmonoxid. Für die traditionelle Synthese von SWNTs ist die Verwendung eines Metallkatalysators, in der Regel ein Element der Eisengruppe (Fe, Co, Ni oder deren Legierungen), unumgänglich. Bisher wurde angenommen, dass das Wachstum von SWNTs nur möglich ist, wenn solche Carbide bildende Metalle, die als Keimbildungszentren dienen, eingesetzt werden. Daraus ergibt sich eines der größten Hindernisse, sowohl für die Charakterisierung der SWNTs als auch für deren Anwendung, da es nahezu unmöglich ist, die Metallkatalysatorpartikel nach der Synthese der Nanoröhren vollständig zu entfernen. Aufgrund der magnetischen und chemischen Eigenschaften sowie der Redoxaktivität der Kata-

lysatorpartikelrückstände lässt sich eine Beeinflussung der intrinsischen Eigenschaften der Nanoröhren durch sie nicht vermeiden. Diese metallischen Verunreinigungen stellen für den Einsatz der Nanoröhren, insbesondere im Bereich der molekularen Elektronik, Biologie und Medizin und als Katalysatorträgermaterial, eine fundamentale Hürde dar. In den meisten Fällen wird eine nichtdestruktive Reinigung des Nanoröhren-Rohmaterials z.B. durch nichtoxidierende Säuren zusätzlich dadurch erschwert, dass die Katalysatorpartikel mit einer Schicht amorphen Kohlenstoffs ummantelt sind.

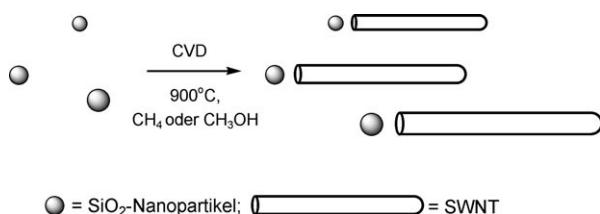
Vor kurzem stellten zwei Gruppen unabhängig voneinander SWNT-Syntheseverfahren vor, die gänzlich auf die Verwendung von Katalysatoren aus der Eisengruppe verzichten.^[18,19] Diese fundamentale Entdeckung kann wohl als weiterer Meilenstein auf dem Gebiet der Kohlenstoffnanoröhrenforschung angesehen werden. Grundlage für diese Entwicklung bilden die in beiden Veröffentlichungen zitierten Forschungsarbeiten der letzten drei Jahre, bei denen es gelungen ist, die bislang verwendeten Katalysatorpartikel durch Au, Cu, Pd, Rh, Mg, Mn, Cr, Sn und Al sowie durch halbleitende Si-, Ge-, SiC- und Fe₃C-Nanopartikel zu ersetzen. Es konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Systeme alle das Wachstum von SWNTs begünstigen, obwohl sie gemäß der traditionellen Denkweise nicht als Wachstumsinitiatoren fungieren sollten. Dies führte unausweichlich zu einer veränderten Betrachtung des Wachstumsprozesses und warf neue Fragen auf.

Ren, Cheng et al.^[18] haben gezeigt, dass sich SWNTs in einem auf der CVD-Technik basierenden Verfahren erzeugen lassen. Sie nutzten einen 30 nm dicken SiO₂-Film, der auf einem Si- oder Si/SiO₂-Wafer (1 µm thermisch gewachsesenes SiO₂) abgeschieden wurde, als Substrat. Die Umsetzung von Wasserstoff und Methan bei 900 °C lieferte ein dichtes und homogenes SWNT-Netzwerk. Wie mikroskopische Untersuchungen (Kraftmikroskopie (AFM), Rasterelektronenmikroskopie (SEM), hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie(HRTEM)) ergaben, zeichnet sich das Verfahren dadurch aus, dass die Nanoröhren nahezu frei von Verunreinigungen erhalten werden. AFM-Messungen an den SiO₂-Filmen machten zudem deutlich, dass SiO₂-Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 1.9 nm entstanden, wenn das Substrat mit Wasserstoff bei 900 °C behandelt wurde. Nach Aussage der Autoren beruht die katalytische Aktivität des Substrats gerade auf diesen SiO₂-Nanopartikeln (Schemma 1). Die These wird dadurch gestützt, dass sich ein gezieltes

[*] A. Hirsch

Department für Chemie und Pharmazie &
Interdisziplinäres Zentrum für Molekulare Materialien (ICMM)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-6864
E-Mail: andreas.hirsch@chemie.uni-erlangen.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Hi-468/17-1) und dem Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ für die finanzielle Unterstützung.



Schema 1. Schematische Darstellung der durch SiO_2 -Nanopartikel katalysierten Herstellung von SWNTs.

SWNT-Wachstum auf einem Si/SiO₂-Wafer auslösen ließ, indem bestimmte Positionen des Wafers mit einer scharfen Spitze angeritzt wurden. Nach der CVD-Behandlung ließ sich ein SWNT-Wachstum nur in diesen angeritzten Bereichen nachweisen. Die Autoren erklären diesen Befund damit, dass durch das mechanische Anritzen die Bildung von SiO_2 -Nanopartikeln induziert wird.

Huang et al. berichteten von einem SWNT-Wachstum bei einem analogen CVD-Verfahren ohne Zusatz eines Katalysators, und zwar an den Rändern von Kratzern, die durch eine Diamantspitze auf einer 1 μm dicken SiO₂-Schicht erzeugt wurden.^[19] Auch diese Beobachtung lässt sich durch die Bildung von SiO_2 -Nanopartikeln erklären, die als katalytisch aktive Keimbildungszentren für das Nanoröhrenwachstum fungieren (Schema 1). Die Existenz solcher SiO_2 -Nanopartikel wurde wieder durch AFM nachgewiesen. Da die meisten der entstandenen einwandigen Nanoröhren einen Durchmesser zwischen 0.8 und 1.4 nm haben, liegt die Annahme nahe, dass lediglich SiO_2 -Nanopartikel mit einem Durchmesser kleiner als 2 nm als aktive Katalysatorspezies wirken. Um einen Einfluss der zum Ritzen verwendeten Diamantspitze auszuschließen, wurde ein alternatives Verfahren zur Herstellung der SiO_2 -Nanopartikel entwickelt. Dabei wurden sowohl Si-Wafer als auch Quarzplatten mit einer wässrigen HF-Lösung angeätzt. Beim Erhitzen der Proben auf 1000°C an Luft bildeten sich besonders an den Wassertropfenrändern kreisförmige SiO_2 -Nanopartikel, die wiederum Keimbildungszentren für das CVD-Wachstum der Nanoröhren waren. Diese Beobachtung wurde durch SEM-Untersuchungen bestätigt.

Beide Beiträge werfen die Frage auf, welcher Mechanismus für die beobachtete SWNT-Bildung ohne Übergangsmetallkatalysatoren verantwortlich ist. Eine mögliche Erklärung ist die In-situ-Erzeugung von SiC als aktive Katalysatorspezies.^[19] Allerdings konnte mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie in keinem Fall eine Bildung von SiC nachgewiesen werden. Auf den Substraten ließ sich lediglich SiO₂ detektieren, was dafür spricht, dass die SiO_2 -Nanopartikel tatsächlich die katalytisch aktive Spezies sind. Dieses Ergebnis ist sehr überraschend, da konventionelles SiO₂ im Gegensatz zu Elementen der Eisengruppe weder in der Lage ist, Kohlenstoff zu lösen, noch die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen katalysiert. Wie von Huang et al. diskutiert,^[19] liegt der Schmelzpunkt der kleinen SiO_2 -Nanopartikel (<2 nm) anders als bei Festkörper-SiO₂ unterhalb der Wachstumstemperatur von Nanoröhren. Somit ist es möglich, dass die hohe Mobilität der Si- und O-Atome in der Schmelze intermedier die Bildung von Löchern und Defekten hervor-

ruft, was wiederum die katalytische Aktivität für die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe steigert. Des Weiteren könnte die stark gekrümmte Oberfläche der Nanopartikel als Templat für die Erzeugung der graphitischen SWNT-Endkappen dienen, von denen wiederum das 1D-Wachstum der SWNTs ausgeht (Schema 1).

Sollte dies tatsächlich der Fall sein, so ergeben sich neue Möglichkeiten zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren mit sehr engen Durchmesserverteilungen. Die Autoren weisen außerdem darauf hin, dass es sich beim katalytischen Effekt der SiO_2 -Nanopartikel um einen großeninduzierten Effekt handelt, weshalb jedes Material mit geeigneter Größe als Katalysator in Frage kommen könnte.^[19] Sie berufen sich dabei auf noch nicht publizierte Arbeiten, in denen sich gezeigt habe, dass nanoskaliges SiO_2 , das durch einen Sol-Gel-Prozess erzeugt wurde, das SWNT-Wachstum ebenfalls katalysiert. Analoges gelte für weitere Oxide, z. B. Al_2O_3 , TiO_2 und alle Lanthanoidoxide außer Promethiumoxid.

Die beiden hier vorgestellten Beiträge^[18,19] repräsentieren einen großen Durchbruch für die Synthese von SWNTs, denn sie beschreiben a) die Herstellung von sauberen SWNTs ohne Metallkatalysatorpartikel, deren Anwesenheit bislang die Eigenschaften des SWNT-Rohmaterials beeinflusst hat, b) neue Aspekte in Bezug auf das Verständnis des Nanoröhrenwachstums und c) die Einführung des „Kratzen-Wachsen-Ansatzes“ als Basis für die einfache, präzise und kontrollierte Erzeugung von Nanoröhren an vordefinierten Stellen. Dadurch ist es nun vorstellbar, dass sich mittels einer AFM-Spitze Strukturen auf Si/SiO₂-Wafer schreiben lassen, was wiederum die Herstellung von auf Nanoröhren basierenden Bauelementen erheblich erleichtern würde. Die beschriebenen Untersuchungen zeigen außerdem, dass man niemals vor Überraschungen sicher ist, auch wenn Fragen behandelt werden, die längst als beantwortet betrachtet werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass man dem ultimativen Ziel in der SWNT-Herstellung, nämlich ein katalytisches System zu finden, das es möglich macht, SWNTs mit einer einzigen Helizität zu erzeugen, einen Schritt näher gekommen ist. Sollte dieses Ziel erreicht werden, würde das mit Sicherheit eine Revolution auf dem Gebiet der molekularen Elektronik einleiten.

Eingegangen am 14. April 2009
Online veröffentlicht am 3. Juni 2009

- [1] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603–605.
- [3] D. S. Behune, *Nature* **1993**, *363*, 197–199.
- [4] W. A. de Heer, A. Chatelain, D. A. Ugarte, *Science* **1995**, *270*, 1179–1180.
- [5] S. J. Tans, A. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, *393*, 49–52.
- [6] H. J. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature* **1996**, *384*, 147–150.
- [7] J. Hafner, C. Cheung, C. Lieber, *Nature* **1999**, *398*, 761–762.
- [8] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2447–2449.
- [9] H. Soh, A. Morpungo, J. Kong, C. Marcus, C. Quante, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 627.
- [10] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622–625.

- [11] H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, *Science* **2001**, *293*, 76–79.
- [12] G. Maurin, C. Bousquet, F. Henn, P. Bernier, R. Almeirac, B. Simon, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *312*, 14–18.
- [13] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *Science* **1999**, *285*, 91–93.
- [14] J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, *Science* **2000**, *289*, 1730–1734.
- [15] M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5552–5555.
- [16] N. Grobert, *Mater. Today* **2007**, *10*, 28–35.
- [17] M. L. Terranova, V. Sessa, M. Rossi, *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 315–325.
- [18] B. Liu, W. Ren, L. Gao, S. Li, S. Pei, C. Liu, S. Jiang, H.-M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2082–2083.
- [19] S. Huang, Q. Cai, J. Chen, Y. Qian, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2094–2095.

No small Matter

Micro and Nano:

For subscription details please contact Wiley Customer Service:

» cs-journals@wiley.com (North and South America)

» service@wiley-vch.de (Germany/Austria/Switzerland)

» cs-journals@wiley.co.uk (All other areas)

WILEY-VCH



The journal cover for 'small' features the word 'small' in large, bold, black letters. Above 'small' are the words 'NANO' and 'MICRO' in smaller black letters. Below 'small' is a stylized illustration of red and blue particles on a dark background, with green and blue waveforms at the bottom. A small text box at the bottom left reads: 'Development of Polymer-Encapsulated Metal Nanoparticles as Surface-Enhanced Raman Scattering Probes H. Chen et al.' A green starburst badge on the right side contains the text 'Impact Factor 6.408' and 'Thomson Reuters Citation Report 2007'.

Provides the very best forum for experimental and theoretical studies of fundamental and applied interdisciplinary research at the micro- and nanoscales