

Am Anfang war der Kohlefaden – was können wir heute vom Kohlenstoff erwarten?

Univ.-Prof. Dr. Peter Scharff, TU Ilmenau, Institut für Physik, FG Chemie, Weimarer Straße 25, D-98693 Ilmenau, e-mail: peter.scharff@tu-ilmenau.de, Tel.: +49(0)3677/69-3602

Fullerene

Im Gegensatz zu Diamant und Graphit entstehen Fullerene und Kohlenstoff-Nanoröhren unter kinetischer Kontrolle, ausgehend von heißen Kohlenstoff-Plasmen. Unter der Einwirkung von Edelgasen unter geringen Drucken kühlen solche Plasmen in definierter Weise ab, wobei u. a. geschlossenschalige Aggregate gebildet werden.

Die Entdeckung der Fullerene durch Kroto, Smalley und Curl im Jahre 1985 wurde durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 1996 gewürdigt. Erst 1990 gelang es jedoch Krätschmer und Huffman, eine verblüffend einfache Methode zur Produktion makroskopischer Mengen von Fullerenen zu entwickeln. Seit dieser Zeit sind die Fullerene intensiv untersucht worden.

1. Herstellung von Fullerenen

Es existieren verschiedene Methoden zur Herstellung von Fullerenen. Allen gemeinsam ist, dass hohe Temperaturen angewendet werden, um Kohlenstoff-Dampf zu erzeugen, in welchem u. a. C_2 -Einheiten enthalten sind. Durch Stöße mit Edelgas-Atomen verlieren die Kohlenstoff-Moleküle kinetische Energie und kondensieren zu größeren Einheiten, wobei stets die Bildung graphitischer Partikel (thermodynamisch prinzipiell bevorzugt, jedoch in Form kleinster Kriställchen energetisch ungünstig, da große Anteile nicht abgesättigter Randbindungen vorhanden sind) und geschlossenschaliger Aggregate (thermodynamisch benachteiligt, jedoch keine unabgesättigten Randbindungen vorhanden) als Konkurrenzreaktionen auftreten. Daraus ergibt sich, dass stets Produktgemische erhalten werden, welche zum Teil aus Fullerenen und zum Teil aus Ruß bestehen. Je nach den Reaktionsbedingungen werden unterschiedliche Anteile verschiedener Fullerene erhalten, häufig beträgt der Anteil von C_{60} um 90% und der Anteil von C_{70} um 9%.

Erst im Jahr 2002 ist die gezielte Totalsynthese von C_{60} gelungen, was die Aussicht der Synthese von Fullerenen, die durch die herkömmlichen Verfahren nicht oder nur schwer zugänglich sind, eröffnet [1].

1.1. Krätschmer-Huffman-Verfahren [2]

Das Krätschmer-Huffman-Verfahren bedient sich der elektrischen Widerstandsheizung zweier sich berührender Graphitstäbe, von denen einer angespitzt ist, um auf diese Weise die Stromdichte, und damit die Erzeugung Joulescher Wärme, zu erhöhen. Die Graphitstäbe befinden sich in einer Reaktionskammer, die mit He unter vermindertem Druck (ca. 140 mbar) gefüllt ist. Die Fullerenausbeute nach diesem Verfahren liegt bei 5-10% [3].

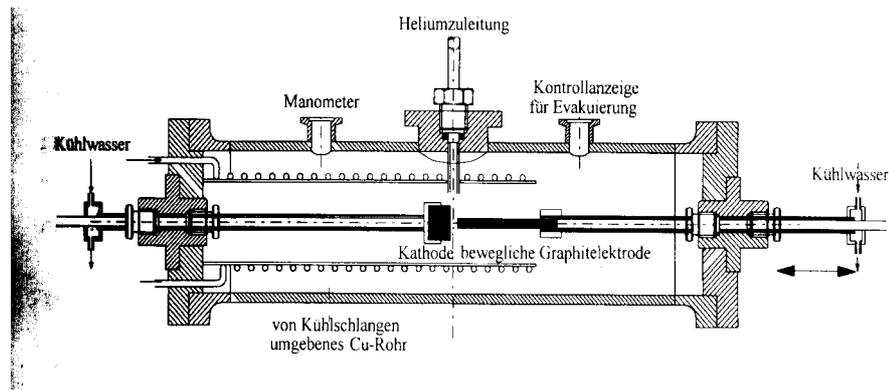


Abbildung 1: Fulleren-Generator nach [2]

1.2. Lichtbogen-Verdampfung von Graphit [4]

Dieses, zuerst von Smalley angewandte Verfahren, unterscheidet sich in sofern vom Krätschmer-Huffman-Verfahren, als sich die beiden Graphitstäbe nicht berühren. Nach Anlegen einer Spannung entsteht so ein Lichtbogen zwischen den Elektroden. Bei dieser Methode beträgt die Fullerenausbeute bis zu 15%, jedoch kann der Durchmesser der Graphitelektroden nur in begrenztem Umfang gesteigert werden, da ansonsten die vom Zentrum des Plasmas zunehmend ausgehende UV-Strahlung die entstehenden Fulleren-Moleküle wieder zerstört [5].

1.3. Induktionsverfahren [6]

Fullerene können auch durch induktives Aufheizen von Kohlenstoff auf Temperaturen von ca. 2700°C in einer verdünnten He-Atmosphäre mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 10% erhalten werden.

1.4. Laser-Verdampfung von Kohlenstoff [7]

Die Anwendung von Leistungslasern erlaubt ebenfalls die Verdampfung einer Kohlenstoff-Probe in einer verdünnten Inertgas-Atmosphäre, wobei Fullerene in einer Ausbeute von einigen % entstehen.

1.5. Solarenergie [8]

Die Verwendung fokussierten Sonnenlichtes für die Verdampfung von Kohlenstoff bietet die Vorteile, dass nicht unbedingt elektrisch gut leitende Ausgangsmaterialien verwendet werden müssen, und dass die Zerstörung der entstehenden Fullerene durch UV-Strahlung sehr viel geringer ist, als beim Lichtbogen-Verfahren. Allerdings ist die Fulleren-Ausbeute bei diesem Verfahren nicht sehr hoch.

1.6. Rußende Flammen [9]

Im Ruß von Flammen können neben polyaromatischen Kohlenwasserstoffen auch Fullerene enthalten sein, wobei die Ausbeute sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängt und 0,003 – 9% beträgt.

2. Isolierung von Fullerenen [10]

Die in den nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Rußen enthaltenen Fulleren-Anteile können mittels verschiedener organischer Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff usw.) extrahiert werden. Als besonders effizient hat sich dabei die Verwendung von Soxhlet-Extraktoren und die gleichzeitige Anwendung von Ultraschall erwiesen, da auf diese Weise unlösliche Rußpartikel, welche im Kern Fullerene enthalten

können, aufgebrochen werden und so das zuvor eingeschlossene Fulleren in Lösung gebracht werden kann.

3. Trennung und Reinigung von Fullerenen [11]

Die verschiedenen Fullerene können mittels säulenchromatographischer Methoden getrennt werden, wobei verschiedene stationäre Phasen und Eluenten zum Einsatz kommen.

Auch der Einsatz präparativer HPLC hat sich als erfolgreich erwiesen.

Als ultimativer Reinigungsschritt wird die Vakuumsublimation angewendet.

4. Charakterisierung von Fullerenen

Für die strukturelle Charakterisierung von Fullerenen und Fullerenderivaten bedient man sich bei Vorliegen kristalliner Phasen der Röntgenstrukturanalyse. Für nicht ausreichend kristalline oder gelöste Proben eignen sich ^{13}C -NMR, Raman- und IR-Spektroskopie. Speziell bei dotierten Fullerenproben oder endohedralen Verbindungen bewährt sich zudem die ESR-Spektroskopie. Darüber hinaus werden für spezielle Fragestellungen weitere physikalische und chemische Untersuchungsmethoden herangezogen.

5. Eigenschaften von Fullerenen

Fullerene sind sphärische Kohlenstoff-Cluster. Sie enthalten $2(10+M)$ Kohlenstoff-Atome, welche stets 12 Fünfringe und M Sechsringe bilden. Dieses Bauprinzip ergibt sich aus dem Euler'schen Theorem. Das kleinste vorstellbare Fulleren ist demnach C_{20} . Es hat sich aber gezeigt, dass für die Stabilität dieser Moleküle eine Isolation der Fünfecke eine entscheidende Rolle spielt („Isolated Pentagon Rule“, IPR). Das kleinste stabile Fulleren ist C_{60} , weil erst für Cluster mit mindestens 60 C-Atomen die IPR eingehalten werden kann.

Die zwischen den Sechsringen vorhandenen Doppelbindungen sind nicht, wie etwa bei Benzen, vollständig delokalisiert, Fullerene können daher in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften eher mit elektronenarmen Polyolefinen verglichen werden.

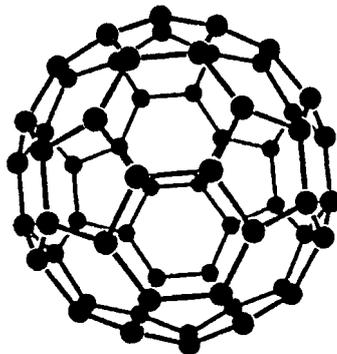


Abbildung 2: C_{60} -Fulleren

Als Nebenprodukt der Fulleren-Synthese entstehen sogenannte „Bucky-Zwiebeln“, die aus mehreren ineinander geschachtelten Fullerenen unterschiedlicher Größe bestehen.

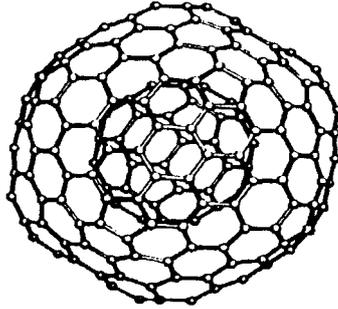


Abbildung 3: Bucky-Zwiebel

Fulleren-Derivate werden in 3 Gruppen eingeteilt:

- endohedrale Fullerene
- exohedrale Verbindungen
- und Heterofullerene.

5.1. Endohedrale Fullerene

Bei den endohedralen Fullerenen ist zumindest 1 Atom oder Ion im Innern des Fullerenkäfigs angeordnet. Der C_{60} -Käfig weist mehrere flache Potentialmulden auf seiner inneren Oberfläche auf, weswegen die eingeschlossenen Spezies nicht an einer festgelegten Position verharren, sondern zwischen den Potentialmulden hin- und hertaumeln. Neutrale Atome bevorzugen dabei eine zentrierte Position, wohingegen Ionen ein Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Käfigzentrums aufweisen. Wegen der Symmetrierniedrigung weisen die höheren Fullerene eine geringere Anzahl, dafür aber tiefere Potentialmulden auf, was zu einer vermehrten Lokalisierung der eingeschlossenen Spezies führt.

Man kennt mindestens vier verschiedene Präparationsmethoden für endohedrale Fullerene:

- Co-Verdampfung von Kohlenstoff und Metallen oder Metalloxiden (Laser, Lichtbogen)
- Aufheizen von Fullerenen mit einem Gas unter erhöhtem Druck (Fenstermechanismus)
- Definiertes Öffnen und Schließen des Fulleren-Käfigs durch chemische Reaktionen
- Beschuß von Fullerenen (speziell dünner Fulleren-Schichten) mit Metall-Ionen

Da die endohedralen Verbindungen polarer sind als die reinen Fullerene können sie durch chromatographische Verfahren abgetrennt werden. Als ein weiterer Reinigungsschritt kann die Sublimation eingesetzt werden.

Neben endohedralen Fullerenen mit Edelgasen sind vor allem solche mit Lanthaniden und Alkalimetallen dargestellt worden. Desweiteren gelang die Synthese von $N@C_{60}$, eines endohedralen Fullerenes mit atomarem Stickstoff [12].

Endohedrale Fullerenverbindungen können als Photohalbleiter oder auch als Materialien zur Herstellung nichtlinearer optischer Bauteile eingesetzt werden. Da durch die Endohedralisierung die elektronischen Eigenschaften in weiten Bereichen maßgeschneidert werden können, wird die Verwendung dieser Verbindungen in Solarzellen diskutiert.

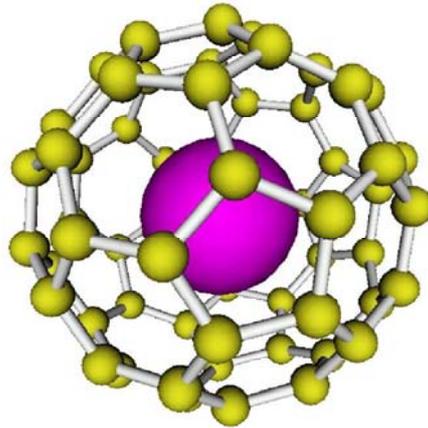


Abbildung 4: He@C₆₀

5.2.1. Exohedrale Verbindungen - Kovalente Bindung

Funktionalisierungen mit organischen Addenden sind in großer Zahl durchgeführt worden, womit gleichzeitig das weite Feld der Seitenkettenchemie der Fullerene eröffnet worden ist. Als anorganische Fullerenderivate mit kovalenter Bindung konnten Verbindungen u. a. mit Halogenen, O₂, starken Brönsted-Säuren, Schwefel, Säureanhydriden und wasserfreien Nitraten erhalten werden.

Als mögliche Anwendungen kommen der Einsatz als Katalysator und, vor allem bei wasserlöslichen Derivaten, die Verwendung als Pharmazeutika in Frage.

5.2.2. Exohedrale Verbindungen - Intercalationsverbindungen

Alkalimetalle, Iod und Interhalogenverbindungen können in das Fulleren-Gitter eingelagert werden. Die Alkalimetall-Verbindungen sind Supraleiter mit Sprungtemperaturen von bis zu 40 K (Cs₃C₆₀, b.c.c.). Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Sprungtemperaturen könnte die Co-Insertion von voluminösen Molekülen, wie etwa NH₃, sein.

Iod zeigt im intercalierten Zustand nur schwache Wechselwirkungen mit den C₆₀-Molekülen, was u. a. aus Raman-Spektren, in welchen sämtliche Fundamentalschwingungen des C₆₀ wie auch die charakteristische I₂-Mode bei 200 cm⁻¹ enthalten sind, folgt.

Bei der Intercalation der Interhalogenverbindungen IBr oder ICl findet eine teilweise Spaltung dieser Moleküle in I₂ und Br₂ bzw. Cl₂ statt. Während das auf diese Weise entstandene freie Halogen an die Doppelbindungen des C₆₀ addiert werden, besetzen die I₂-Moleküle, wie auch die verbliebenen Interhalogen-Moleküle, die Schichtlücken des Fulleren-Gitters. In diesen Derivaten konnte bislang keine Supraleitung beobachtet werden.

5.2.3. Exohedrale Verbindungen - Polymere

Fullerene können unter Druck und erhöhter Temperatur Dimere, Oligomere und auch Polymere bilden. Mittlerweile gilt die Existenz eines T, P-Phasendiagramms, welches Dimere, 3-gliedrige Ringe, 4-gliedrige Ringe und dreidimensional unendlich verknüpfte C₆₀-Moleküle umfaßt [13], als gesichert. Mit zunehmendem Druck wird die elektrische Leitfähigkeit mehr und mehr metallisch, was durch eine zunehmende Überlappung der Molekülorbitale als Folge der Annäherung der C₆₀-Sphären erklärt wird. Darüberhinaus sind inzwischen vielfältige Verknüpfungsarten der Fulleren-Moleküle gefunden worden, welche in erheblicher Weise die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen beeinflussen. Die Härte dieser Materialien ist außerordentlich hoch, in einigen Fällen sogar höher als diejenige des Diamanten, was diese Substanzklasse außerordentlich interessant für

Anwendungen als Superhartstoffe erscheinen läßt. Desweiteren weisen einige zweidimensional vernetzte Fullerenphasen überraschenderweise ferromagnetische Eigenschaften auf [14].

5.3. Heterofullerene

In Heterofullerenen ist mindestens 1 Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom, wie etwa Stickstoff, Schwefel oder Bor substituiert. Wenn das Heteroatom eine andere Valenzelektronenzahl als Kohlenstoff aufweist, tritt ein für eine ganze Reihe möglicher Anwendungen interessanter Dotierungseffekt auf. Bislang konnten nur sehr wenige Heterofullerene in Substanz erzeugt werden, z. B. das $C_{59}N^+$, das allerdings nur als Dimer stabil ist [15].

Kohlenstoff-Nanoröhren

Über hohle CVD-Kohlenstoff-Fasern wurde bereits in den 80er Jahren berichtet [16-18], ohne dass diesen Materialien damals größere Aufmerksamkeit zu Teil wurde.

Die Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhren („CNs“) durch Iijima im Jahre 1991 [19] hingegen stieß sofort weltweit auf großes Interesse bei Chemikern, Physikern und Materialwissenschaftlern. Seither sind ca. 6000 Publikationen über Kohlenstoff-Nanoröhren erschienen, und die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet sind eher noch im Ansteigen begriffen, was sich nicht zuletzt durch die sich abzeichnenden technischen Anwendungsmöglichkeiten erklärt.

Es gibt zwei Arten von Kohlenstoff-Nanoröhren: Einwandige CNs (Single Wall Carbon Nanotubes, „SWNTs“) und mehrwandige CNs (Multi Wall Carbon Nanotubes, „MWNTs“). SWNTs (Abb. 5) bestehen aus einer aufgerollten Graphen-Schicht, wobei die Lage der Röhren-Längsachse in Bezug auf die Elementarzellenkanten des Graphens entscheidend ist für die elektronischen Eigenschaften der Röhre.

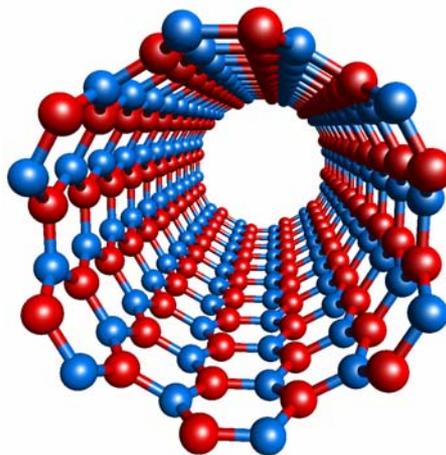


Abbildung 5: Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre

MWNTs bestehen aus mehreren konzentrisch ineinander geschachtelten Nanoröhren steigenden Durchmessers (Abb. 6).

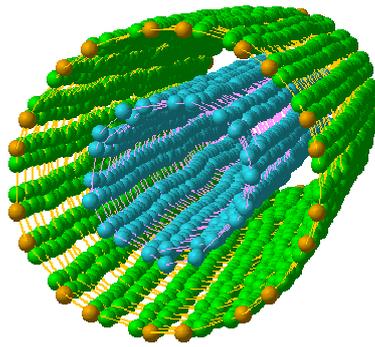
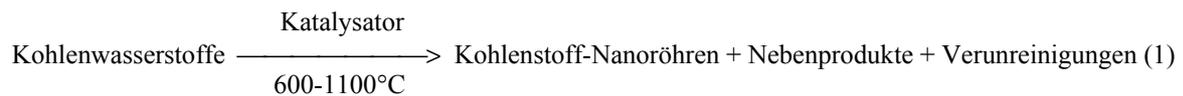


Abbildung 6: Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhre

1. Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren

Es existieren im wesentlichen 4 verschiedene Methoden für die Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren:

1.1. Katalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen [18, 20-24]



Mit Hilfe dieser Methode werden SWNTs, MWNTs oder auch Arrays parallel ausgerichteter MWNTs (Abb. 7) erhalten.

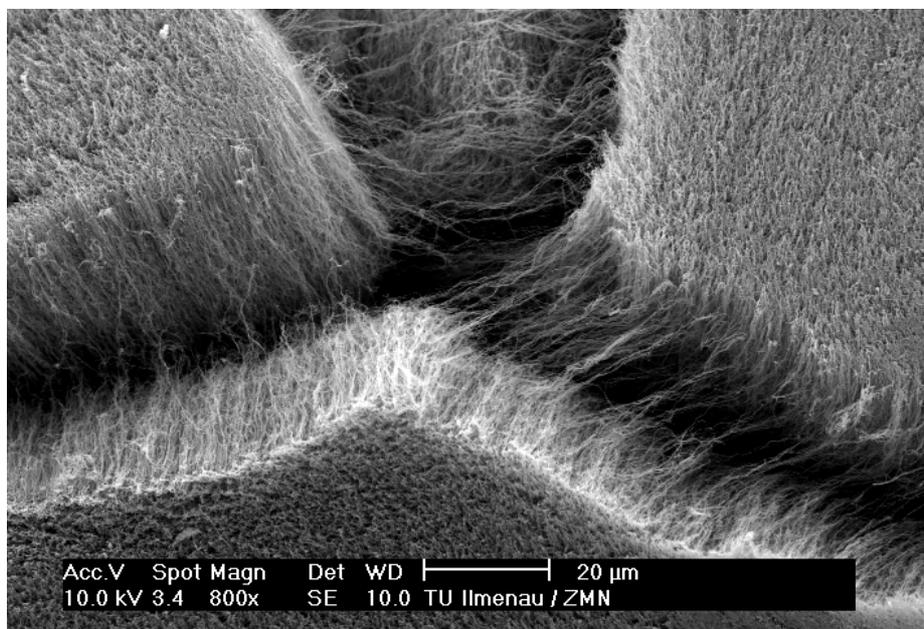
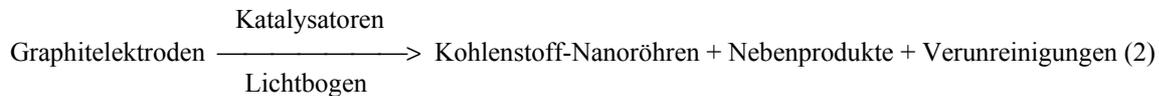


Abbildung 7: Parallel ausgerichtete MWNTs

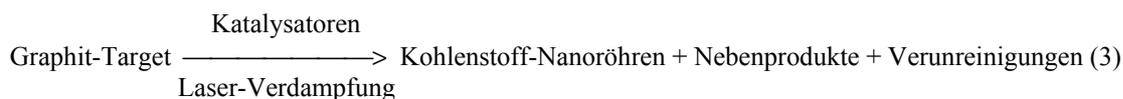
Die Ausbeute kann bis zu 40% betragen, so dass in einer üblichen Laborapparatur durchaus einige hundert Gramm Nanoröhren pro Tag erhalten werden können.

Daneben entstehen stets auch Nanoröhren in spezieller Anordnung, z. B. in Form von Bändern, Knäueln, Bündeln usw. Der größte Nachteil dieser Präparationsmethode liegt in der meistens schlechten Kristallinität der Röhrenwände.

1.2. Gleichstrom- oder Wechselstromlichtbogen zwischen Graphitelektroden [19, 25-29]

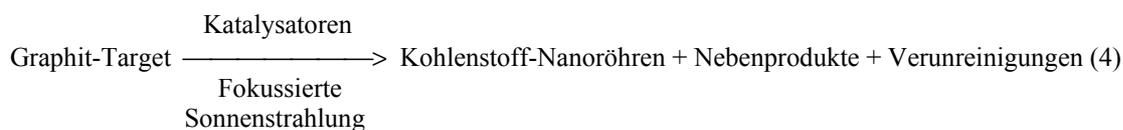


1.3. Laser-Verdampfung [30-33]



Durch Anwendung dieser Präparationsmethoden werden SWNTs, MWNTs und doppelwandige Nanoröhren erhalten. Die Wandstrukturen sind nahezu perfekt. Die entstehenden Nanoröhren sind bis zu 1 μm lang und an den Enden in der Regel durch schüsselförmige Kohlenstoffaggregate verschlossen. In üblichen Laboranlagen können heute mit diesen Verfahren einige 10 Gramm Nanoröhren pro Tag erzeugt werden.

1.4. Solarenergie [34]



Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit der Verwendung von Isolatoren oder pulverförmigen Kohlenstoff-Katalysator-Gemengen als Ausgangsmaterialien, sowie in der größeren Variationsbreite der Darstellungsbedingungen.

Die Morphologie der Nanoröhren, wie auch die Ausbeute und mögliche Aggregationsformen werden von einer ganzen Reihe von Parametern, wie etwa Art und Zusammensetzung der Katalysatoren (üblicherweise ferromagnetische Übergangsmetalle: Fe, Co, Ni), Zusammensetzung der Gasphase, Art der Kohlenstoff-Quelle, Temperatur, Druck, Flußrate usw. bestimmt. Noch immer existieren etliche Herausforderungen für Verbesserungen der Nanoröhren-Synthesen:

- Kontrolle des inneren und äußeren Röhrendurchmessers
- Gezielte Einstellung der Röhrenlänge
- Kontrolle der Chiralität und der Wandstruktur (Anzahl konzentrischer Röhren, Kristallinität)
- Steigerung der Ausbeute
- Ausrichtung der Röhren (-Bündel)
- Herstellung großflächiger Filme ausgerichteter Nanoröhren auf verschiedenen Substraten

Wie aus den Formeln (1) – (4) zu ersehen ist, sind in den nach den angegebenen Präparationsvarianten erhaltenen Produkten neben Kohlenstoff-Nanoröhren stets auch Nebenprodukte und Verunreinigungen enthalten. Dabei handelt es sich um C_{60} , größere

Kohlenstoff-Moleküle, Graphit-Partikel, Ruß-Partikel, Katalysator-Teilchen usw. Für die Charakterisierung der erhaltenen Kohlenstoff-Nanoröhren sowie die meisten Anwendungen erwächst daraus die Notwendigkeit der Aufreinigung des Rohmaterials.

2. Reinigung von Kohlenstoff-Nanoröhren

Für die Reinigung von Kohlenstoff-Nanoröhren werden in der Literatur verschiedene Methoden, wie etwa Oxidation in Säuren [35-38], Gasphasenoxidation [39-43], Bestrahlung [44,45], Filtration [46-48], Chromatographie [49-56] oder auch Kombinationen einiger dieser Methoden beschrieben. Darüber hinaus wird der Einsatz von Graphitintercalationsverbindungen [57], Tensiden [58], Polymeren [59], der Hydrothermalbehandlung [60], der Hochtemperaturbehandlung [61,62] und die Bromierung [63] für bestimmte Reinigungsschritte vorgeschlagen.

Bis heute ist es jedoch schwierig, SWNTs oder MWNTs hoher Reinheit (>99,9%) in guter Ausbeute zu erhalten. Somit ist ersichtlich, dass speziell bei der Reinigung von Nanoröhren noch erheblicher Forschungsbedarf besteht.

3. Charakterisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren

Es seien zunächst diejenigen Methoden genannt, die inzwischen standardmäßig für die Charakterisierung von CNs eingesetzt werden:

- Rasterelektronenmikroskopie (REM): zur Untersuchung der Oberflächenprofile von CNs
- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): mittels TEM kann die Morphologie von CNs pseudo-3-dimensional dargestellt werden, darüber hinaus können der äußere wie auch der innere Röhrendurchmesser und die Röhrenlänge gemessen werden.
- Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM): HRTEM-Aufnahmen liefern Informationen über die Struktur der Röhrenwände und die Abstände der konzentrischen Röhrenwände bei MWCNTs.
- Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS): geben Informationen über die chemische Zusammensetzung der CNs.
- Röntgenbeugung (XRD): liefert Informationen über die Kristallinität der Röhrenwände und ggf. über die Abstände der einzelnen Röhren im Festkörper.
- Raman-Spektroskopie: durch Auswertung von Raman-Spektren können Informationen über den Bindungszustand innerhalb der Röhrenwände erhalten werden.

Daneben werden, wenn auch weniger häufig, folgende Methoden eingesetzt:

- Selected Area Electron Diffraction (SAED): zur Analyse der kristallinen Struktur von CNs
- Elektronenspin-Resonanz (ESR): zur Untersuchung der magnetischen und elektrischen Leitungseigenschaften von CNs.
- Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FTIR): liefert Informationen über Oberflächengruppen auf CNs.
- ¹³C-Kernresonanz-Spektroskopie (¹³C-NMR): erlaubt Aussagen über den Valenzzustand der Kohlenstoffatome in dotierten CNs.
- Photoelektronenspektroskopie: zur Untersuchung der Orbitalenergien der C-Atome.
- Thermogravimetrie (TGA): Untersuchungen zur thermischen Stabilität von CNs.
- Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von CNs mittels 4-Punkt-Methode.

4. Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren

Die Außendurchmesser und die Innendurchmesser von SWNTs bewegen sich im Bereich 0,4 – 5 nm, bzw. 0,2 – 4,8 nm. Die Länge einer SWNT kann mehrere Mikrometer betragen. MWNTs weisen äußere Durchmesser von 4 – 50 nm und innere Durchmesser von 3 – 12 nm auf. Die Länge von MWNTs liegt üblicherweise im mm-Bereich, es ist aber auch schon gelungen, mehrere cm lange MWNTs herzustellen. Damit sind sehr große Aspektverhältnisse realisierbar.

CNs haben eine ganze Reihe hervorragender chemischer, physikalischer und mechanischer Eigenschaften. Der elektrische Widerstand in Richtung der Röhrenachse liegt in der Größenordnung von $10^{-4} \Omega\text{cm}$, die maximale Stromdichte beträgt ca. 10^{13} Am^{-2} . Die thermische Leitfähigkeit ist ungefähr $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Der Young's Modul ist mit einem Wert von ca. 1 TPa extrem hoch, ebenso die Zugfestigkeit mit ca. 30 GPa. Die spezifische Oberfläche bewegt sich normalerweise zwischen $80 - 600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, der bisher höchste experimentell gefundene Wert liegt jedoch bei über $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Diese Eigenschaften sind prinzipiell durch Variation der äußeren und inneren Durchmesser, der Anzahl der Röhrenwände, der Chiralität [64], der Röhrenlänge sowie des Graphitisierungsgrades usw., einstellbar.

5. Anwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren

CNs haben ein überaus großes Anwendungspotential. Einige der Anwendungen sind bereits kommerzialisiert oder stehen unmittelbar vor der Kommerzialisierung. Im folgenden seien die aus heutiger Sicht aussichtsreichsten Einsatzmöglichkeiten genannt:

- Nano-Drähte [65-67]
- Mikroelektronische Bauteile [68,69]
- Elektronenemitter für Flachbildschirme [70-74]
- Feldeffekt-Transistoren [75,76]
- Einzel-Elektronen-Transistoren [77,78]
- Sensoren [79]
- Wasserstoff-Speicher [52,80,81]
- Verstärker-Materialien in Verbundwerkstoffen [82-84]
- Sondenspitzen (z. B. für Rasterkraftmikroskope)
- Superkondensatoren („Supercapacitors“)
- Katalysatoren
- Katalysatorträger
- Trennmaterialien in chromatographischen Anwendungen
- Molekulare Computer
- usw.

Literatur

- [1] Kataura H. et al., Applied Physics, **A 74**, 349 (2002)
- [2] Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K, Huffmann D.R., Nature, **347**, 354 (1990)
- [3] Krätschmer W., Fostiropoulos K, Huffmann D.R., Chem. Phys. Lett., **170**, 167 (1990)
- [4] Haufler R.E., Chai Y., Chibante L.P.F., Conceicao J., Jin C., Wang L.S., Maruyama S., Smalley R.E., Mater. Res. Symp. Proc., **206**, 627 (1991)
- [5] Haufler R.E., Wang L.S., Chibante L.P.F., Jin C., Conceicao J., Chai Y., Smalley R.E., Chem. Phys. Lett., **179**, 449 (1991)

- [6] Jansen M., Peters G., *Angew. Chem.* **104**, 240, (1992) ; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **31**, 223 (1992)
- [7] Curl R.F., Smalley R.F., *Angew. Chem.* **109**, 1638 (1997)
- [8] Chibante L.P.F., Thess A, Alford J.L., Diener M.D., Smalley R.E., *J. Phys. Chem.*, **97**, 8696 (1993)
- [9] Becker L, Bada J.L., *Science*, **265**, 642 (1996)
- [10] Fostiropoulos K, Ph.D. Dissertation, University of Heidelberg (1991)
- [11] Ajie H, Alvarez M.M, Anz S.J., Beck R.D., Diederich F., Fostiropoulos K, Huffman R, Krätschmer W, Rubin Y, Schriver K.E, Sensharma D, Whetten R.L, *J. Phys. Chem.* **94**, 8630 (1990)
- [12] Diederich F, Whetten R.L, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7779 (1995)
- [13] Davidov V.A., Kashevarova L S, Rakhmanina A.V., Agafonov V.N., Ceolin R., Szwarc H., *JETP lett.*, **63**, 778 (1996)
- [14] Makarova T.L., Sundqvist B., Höhne R., Esquinazi P., Kopelevich Y., Scharff P., Davydov V.A., Kashevarova L.S, Rakhmanina A.V., *Nature*, **413** , 716 (2001)
- [15] Hummelen J C, Knight B, Pavlovich J, Gonzales R, Wudl F, *Science*, **269**, 1554 (1995)
- [16] Audier M, Guinst J, Coulon M, Bonnetain L. *Carbon*, **19**, 99 (1981)
- [17] Audier M, Oberlin A, Oberlin M, Coulon M, Bonnetain L. *Carbon*, **19**, 217 (1981).
- [18] Tibbetts GG. *J. Cryst. Growth*, **66**, 632 (1984)
- [19] Iijima S. *Nature*, **354**, 56 (1991)
- [20] Jose-Yacaman M, Miki-Yoshida M, Rendon L. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 657 (1993)
- [21] Cui S, Li YD, Zhang L. *Chinese Sci. Bull.*, **42**, 439 (1997)
- [22] Endo M, Takeuchi K, Kobori K, Takahashi K, Kroto HW, Sarkar A. *Carbon*, **33**, 873 (1995)
- [23] Peigney A, Laurent CH, Dobigeon F, Rousset A. *J. Mater. Res.*, **12**, 613 (1997)
- [24] Cui S, Lu CZ, Qiao YL, Cui L. *Carbon*, **37**, 2070 (1999)
- [25] Ebbesen TW, Ajayan PM, *Nature*, **358**, 220 (1992)
- [26] Bethune DS, Kiang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, Beyers R., *Nature*, **363**, 605 (1993)
- [27] Saito Y, Okuda M, Tomita M, Hayashi T. *Chem. Phys. Lett.*, **236**, 419 (1995)
- [28] Journet C, Maser WK, Bernier P, Loiseau A, de la Chapelle ML, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer JE. *Nature*, **388**, 756 (1997)
- [29] Cui S, Scharff P, Spiess L, et al. *Carbon* 2002; submitted.

- [30] Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE. *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49 (1995)
- [31] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. *Science*, **273**, 483 (1996)
- [32] Tasaki S, Maekawa K, Yamabe T. *Phys. Rev. B*, **57**, 9301 (1998)
- [33] Hernandez E, Goze C, Bernier P, Rubio A. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4502 (1998)
- [34] Laplaze D, Alvarez L, Guillard T, Badie JM, Flamant G. *Carbon*, **40**, 1621 (2002)
- [35] Rinzler A, Liu J, Dai H, Nikolaev P, Huffman C, Rodriguez-Macias F, Boul P, Lu A, Heymann D, Colbert DT, Lee RS, Fischer J, Rao A, Eklund PC, Smalley RE. *Appl. Phys. A*, **67**, 29 (1998)
- [36] Satishkumar BC, Govindaraj A, Mofokeng J, Subbanna GN, Rao CNR. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 4925 (1996)
- [37] Dujardin E, Ebbesen T, Krishnan A, Treacy M. *Adv. Mater.*, **10**, 611 (1998)
- [38] Dillon AC, Gennett T, Jones KM, Aleman JL, Parila PA, Heben MJ. *Adv. Mater.* **16**, 1354 (1999)
- [39] Ebbesen T, Ajayan A, Hiura H, Tanigaki K. *Nature*, **367**, 519 (1994)
- [40] Hiura H, Ebbesen T, Tanigaki K. *Adv. Mater.*, **7**, 275 (1995)
- [41] Zimmerman JL, Bradley RK, Huffman CB, Hauge RH, Margrave JL. *Chem. Mater.* **12**, 1361 (2000)
- [42] Ajayan PM, Ebbesen TW, Ichihashi T, Iijima S, Tanigaki K, Hiura H. *Nature* **362**, 522 (1993)
- [43] Tohji K, Goto T, Takahashi H, Shinoda Y, Shimizu N, Jeyadevan B, Matsuoka I, Saito Y, Kasuya A, Ohsuna T, Hiraga K, Nishina Y. *Nature*, **383**, 679 (1996)
- [44] Ando Y, Zhao X, Kataura H, Achiba Y, Kaneto K, Tsuruta M, Uemura S, Iijima S. *Diamond and Related Materials*, **9**, 847 (2000)
- [45] Ando Y, Zhao X, Ohkohchi M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L61 (1998)
- [46] Bandow S, Rao AM, Williams KA, Thess A, Smalley RE, Eklund PC. *J. Phys. Chem. B* **101**, 8839 (1997)
- [47] Shelimov KB, Esenaliev RO, Rinzler AG, Huffman CB, Smalley RE. *Chem. Phys. Lett.* **282**, 429 (1998)
- [48] Abatemarco T, Stickel J, Belfort J, Franck BP, Ajayan PM, Belfort G. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3534 (1999)
- [49] Duesberg GS, Burghard M, Muster J, Philipp J, Roth S. *Chem. Commun.*, **1998**, 435 (1998)
- [50] Duesberg GS, Muster J, Krstic V, Burghard M, Roth S. *Appl. Phys. A*, **67**, 117 (1998)

- [51] Duesberg GS, Blau W, Byrne HJ, Muster J, Burghard M, Roth S. *Synth. Metals* **103**, 2484 (1999)
- [52] Dillon AC, Jones KM, Bekkedahl TA, Kiang CH, Bethune DS, Heben MJ. *Nature* **386**, 377 (1997)
- [53] Chiang W, Brinson BE, Smally RE, Margrave JL, Hauge RH. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1157 (2001)
- [54] Hou PX, Liu C, Tong Y, Xu ST, Liu M, Cheng HM. *J. Mater. Res.*, **16**, 2526, (2001)
- [55] Dettlaff-Weglikowska U, Roth S. *AIP Conf. Proc.*, **591**, 171 (2001)
- [56] Shi Z, Liao Y, Liao F, Zhou X, Gu Z, Zhang Y, Iijima S. *Solid State Commun.*, **112**, 35 (1999)
- [57] Ikazaki F, Ohshima S, Uchida K, Kuriki Y, Hayakawa H, Yumura M, Takahashi K, Tojima K. *Carbon*, **32**, 1539 (1994)
- [58] Bonard JM, Stora T, Salvétat JP, Maier F, Stöckli T, Duschl C, Forró L, de Heer WA, Châtelain A. *Adv. Mater.*, **9**, 827 (1997)
- [59] Coleman JN, Brien DFO, Panhuis M, Dalton AB, McCarthy B, Barklie RC, Blau WJ. *Synth. Met.*, **121**, 1229 (2001)
- [60] Sato Y, Ogawa T, Motomiya K, Shinoda K, Jeyadevan B, Tohji K, Kasuya A, Nishina Y. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3387 (2001)
- [61] Andrews R, Jacques D, Qian D, Dickey EC. *Carbon*, **39**, 1681 (2001)
- [62] Cui S, Canet R, Derre A, Couzi M, Delhaes P. *Carbon* 2002; in press
- [63] Hou PX, Bai S, Yang QH, Liu C, Cheng HM. *Carbon*, **40**, 81 (2002)
- [64] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [65] Wei BQ, Vajtai R, Ajayan PM. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1172 (2001)
- [66] Frank S, Poncharal P, Wang ZL, de Heer WA. *Science*, **280**, 1744 (1998)
- [67] Dai H, Wong EW, Lieber CM. *Science*, **272**, 523 (1996)
- [68] Wei YY, Eyes G, Merklulov VI, Lowndes DH. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1394 (2001)
- [69] Sun LF, Lin ZQ, Ma XC, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **336**, 392 (2001)
- [70] Choi YC, Shin YM, Lim SC, et al. *J. Appl. Phys.*, **88**, 4898 (2000)
- [71] Collins PG, Zettl A. *Phys. Rev. B*, **55**, 9391 (1997)
- [72] Schmid H, Fink HW. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2679 (1997)
- [73] Rinzler AG, Hafner JH, Nikolaev P, et al. *Science*, **269**, 1550 (1995)
- [74] de Heer WA, Chatelain A, Ugarte D. *Science*, **270**, 1179 (1995)
- [75] Tans SJ, Devoret MH, Dai H, et al. *Nature*, **386**, 474 (1997)

- [76] Tans SJ, Verschueren ARM, Dekker C. *Nature*, **393**, 49 (1998)
- [77] Bockrath M, Cobden DH, McEuen PL, et al. *Science*, **275**, 22 (1997)
- [78] Rischier L, Penttilä J, Martin M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 728 (1999)
- [79] Kong J, Franklin NR, Zhou C, et al. *Science*, **287**, 622 (2000)
- [80] Liu C, Fan YY, Liu M, et al. *Science*, **286**, 1127 (1999)
- [81] Gadd GE, Blackford M, Moricca S, et al. *Science*, **277**, 933 (1997)
- [82] Qiao YL, Cui L, Liu Y, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1813 (2002)
- [83] Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. *Appl. Phys. Lett.*, **76**: 2868 (2000)
- [84] Schadler LS, Giannaris SC, Ajayan PM. *Appl. Phys. Lett.*, **73**: 382 (1998)
- [85] Cambell JK, Sun L, Crooks RM. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3779 (1999)
- [86] Dai H, Hafner JH, Rinzler AG, Colbert DT, Smally RE. *Nature*, **384**, 147 (1996)
- [87] Duclaux L, Soneda Y, Makino M. *TANSO*, **196**, 9 (2001)
- [88] Yakobson BI, Smally RE. *Am. Sci.*, **85**, 324 (1997)
- [89] Chiang IW, Brinson BE, Smally RE, Margrave JL, Hauge RH. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1157 (2001)