

Kohlenstoffnanoröhren

Beobachtung chemischer Reaktionen auf atomarer Ebene: die Dynamik von metallvermitteltem Fullerenverschmelzen und Nanoröhrenbruch**

Andrey Chuvilin,* Andrei N. Khlobystov, Dirk Obergfell, Miroslav Haluska, Shihe Yang, Siegmund Roth und Ute Kaiser*

■ Titel ok? ■ Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs, single-walled carbon nanotubes) – röhrenförmige Strukturen mit graphitischen Atomschichten als Wänden und variierenden Durchmessern – sind effektive Behälter für viele molekulare Spezies.^[1–4] Sie sind besonders geeignet für Studien mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).^[4] Chemische Reaktionen zwischen Molekülen im Inneren von Nanoröhren können durch externe Stimuli, beispielsweise durch den Elektronenstrahl eines TEM, ausgelöst werden, wobei die Nanoröhre als winziger Reaktionsbehälter dient^[5] und die chemische Reaktion möglicherweise entlang eines neuen Reaktionspfads zu neuen Produkten führt.^[6,7] Nanoröhren werden oft als chemisch inerte Behälter angesehen. Obwohl ihre Oberflächen an einigen chemischen Reaktionen beteiligt sein können,^[8] wird die Reaktionsfähigkeit ihrer Innenwand als sehr gering erachtet.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist die einzige Methode zur direkten Visualisierung von einzelnen Molekülen im Inneren einer Nanoröhre. Hier nutzen wir die

aberrationskorrigierte TEM, mit deren Hilfe sich einzelne Reaktionsschritte innerhalb der Nanoröhre auf atomarer Ebene beobachten lassen, bevor signifikante Strukturänderungen durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl auftreten. Bei den hier verwendeten Abbildungsbedingungen treten solche Strukturänderungen erst nach Sekunden auf, sodass es möglich ist, Zwischenprodukte zu beobachten. Durch Aneinanderreihen der einzelnen Abbildungen in zeitlicher Abfolge kann die entsprechende chemische Transformationen direkt als Film nachverfolgt werden. ■ ok? ■ Einzelne Atome in der Wand und im Inneren einer SWNT sind in der TEM-Abbildung zu erkennen, sodass Position und Orientierung der eingeschlossenen Moleküle bestimmt werden können (Abbildung 1c). Die beschleunigten Elektronen des Strahls wechselwirken mit der Probe und übertragen ihre Energie und ihren Impuls auf deren Atome. Dadurch können einzelne Atome aus ihrem Atomverband herausgeschlagen („Knock-on“-Prozess), durch Aufheizung oder Ionisation verändert werden. Welcher Zerstörungsprozess vorrangig ■ ok? ■ stattfindet, hängt vom Probenmaterial und von der Elektronenstrahlenergie ab. Um unterhalb der „Knock-on“-Schwelle für Kohlenstoff in SWNTs (86 kV)^[9] zu liegen, führten wir unsere TEM-Experimente bei einer Be-

[*] Dr. A. Chuvilin, Prof. Dr. U. Kaiser
Materialwissenschaftliche Elektronenmikroskopie
Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89069 Ulm (Deutschland)
U. Kaiser
E-Mail: andrey.chuvilin@uni-ulm.de
ute.kaiser@uni-ulm.de

Dr. A. N. Khlobystov
School of Chemistry, University of Nottingham
University Park, Nottingham NG7 2RD (Großbritannien)

Dr. D. Obergfell, Dr. M. Haluska, Dr. S. Roth
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)

Dr. M. Haluska
Micro- and Nano-Scale Engineering
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven (Niederlande)

Prof. Dr. S. Yang
Department of Chemistry
The Hong Kong University of Science and Technology
Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong (China)

[**] D.O. dankt dem europäischen Projekt CANAPE für die finanzielle Unterstützung. S.Y. und A.N.K. werden unterstützt vom Research Grant Council of Hong Kong sowie von der European Science Foundation, von EPSRC und der Royal Society. Wir bedanken uns bei Prof. Martyn Poliakoff und Dr. Matthew S. McFall für die hilfreichen Diskussionen und die Unterstützung bei der Vorbereitung des Manuskripts.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200902243> zu finden.

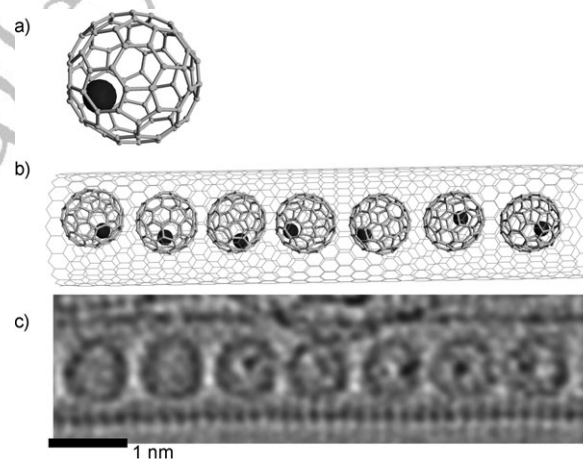


Abbildung 1. a) Ein einzelnes Dy-Atom ist in einem C₈₂-Fulleren eingeschlossen. Das Dy-Atom ist positiv geladen (Oxidationszustand 3+) und wechselwirkt mit dem negativ geladenen Kohlenstoffkäfig. b) Fullerene ordnen sich in einer Kohlenstoffnanoröhre zu einer Kette an. c) Aberrationskorrigierte HRTEM-Abbildung von Dy@C₈₂-Fullerenen in einer Kohlenstoffnanoröhre. Die Dy-Atome sind als dunkle Punkte in den Fullerenkäfigen zu erkennen (außer in den beiden Fullerenen auf der linken Seite, die zu schnell rotieren ■ ok? ■).

1 schleunigungsspannung von lediglich 80 kV aus. Unter diesen
 2 Bedingungen treibt der Elektronenstrahl chemische Reak-
 3 tionen an, jedoch wird die intakte Kohlenstoffnanoröhre
 4 (CNT, carbon nanotube) als Ganzes nicht zerstört, sodass die
 5 Dynamik und Wechselwirkungen von Molekülen auf atomar-
 6 er Ebene direkt beobachtet werden können. Obgleich es
 7 nicht möglich ist, die Temperatur unserer Nanoröhre bei der
 8 Beobachtung im TEM zu messen, liegt die obere Grenze der
 9 durch den Elektronenstrahl verursachten Probenerwärmung
 10 11 K über Umgebungstemperatur,^[10] vorausgesetzt, dass die
 11 CNT einen guten Kontakt zum Rest der Probe hat (Abbil-
 12 dung 2S in den Hintergrundinformationen), was gut mit bis-
 13 herigen Beobachtungen für Nanoröhren übereinstimmt.^[11]
 14 Ionisation ist für graphitischen Kohlenstoff wegen dessen
 15 hoher elektrischer Leitfähigkeit weniger bedeutend. Ein
 16 Loch, das beim Entfernen eines Valenzelektrons entsteht,
 17 wird von einem π -Elektron gefüllt, bevor sich die Kohlen-
 18 stoffatome merklich von ihren Gleichgewichtspositionen
 19 verschieben. Jedoch ist die Ionisation für die Moleküle in-
 20 nerhalb der Nanoröhre von Bedeutung, da diese elektrisch
 21 schlechter leitend sind und in ihrer ionisierten Form reakti-
 22 onsfreudiger werden.

23 In einem endohedralen Dy@C₈₂-Fulleren (Abbildung 1 a)
 24 ist ein schweres Dysprosiumatom in einem Fullerenkäfig aus
 25 82 Kohlenstoffatomen eingeschlossen. Das Metallatom ist
 26 positiv geladen (stabiler Oxidationszustand +3) und bezüg-
 27 lich des negativ geladenen Käfigs (-3) dezentral angeordnet,
 28 sodass das Dy@C₈₂-Molekül als Ganzes elektrisch neutral
 29 ist.^[12] Die Fullerene können spontan in die Kohlenstoffna-
 30 noröhren eindringen und molekulare Ketten bilden, wobei sie
 31 mit der SWNT-Innenseite durch geringfügig gerichtete,
 32 jedoch sehr effektive Van-der-Waals-Kräfte wechselwir-
 33 ken.^[1-4] Die Fullerenkäfige^[13] sowie die von ihnen ein-
 34 geschlossenen Metallatome führen dynamische Rotations- und
 35 Translationsbewegungen im Inneren der Nanoröhre aus,
 36 sodass kovalente Bindungen zwischen den Molekülen und
 37 der Nanoröhre auszuschließen sind.^[14]

38 Abbildung 2 zeigt die ersten Stadien der Reaktion von
 39 Dy@C₈₂-Molekülen in einer SWNT (siehe auch den TEM-
 40 Film in den Hintergrundinformationen). Die Strukturände-
 41 rungen der Dy@C₈₂-Moleküle sind dabei deutlich sichtbar:
 42 Einer der C₈₂-Käfige öffnet sich in der Nähe des einge-
 43 schlossenen Dy-Atoms, sodass das Metallatom aus dem Ful-
 44 leren treten kann (Abbildung 2 b).

45 Über die Freisetzung von endohedralen Gd- und Tb-
 46 Atomen aus Fullerenen unter Standard-TEM-Bedingungen
 47 mit einer weitaus höheren Beschleunigungsspannung
 48 (120 kV), die deutlich oberhalb der „Knock-on“-Schwelle
 49 von Kohlenstoff CNTs \blacksquare „und Fullerenen“ \blacksquare liegt, ist
 50 bereits berichtet worden. Dieses Herauslösen der Metallato-
 51 me wurde der direkten „Knock-on“-Schädigung der Fuller-
 52 enkäfige durch den Elektronenstrahl zugeordnet.^[15,16] Unsere
 53 Beobachtungen bei 80 kV geben klar zu erkennen, dass das
 54 Aufbrechen des C₈₂-Käfigs spezifisch mit dem Dy-Atom in
 55 Verbindung zu bringen ist. Die Energie der Strahlelektronen
 56 könnte zunächst auf das Dy-Atom und von diesem dann auf
 57 die Fulleren-Kohlenstoffatome übertragen werden, was ein
 58 Aufbrechen der C-C-Bindungen gerade in der Umgebung des
 59 Dy-Atoms ermöglicht. Ein weiterer bedeutender Faktor für

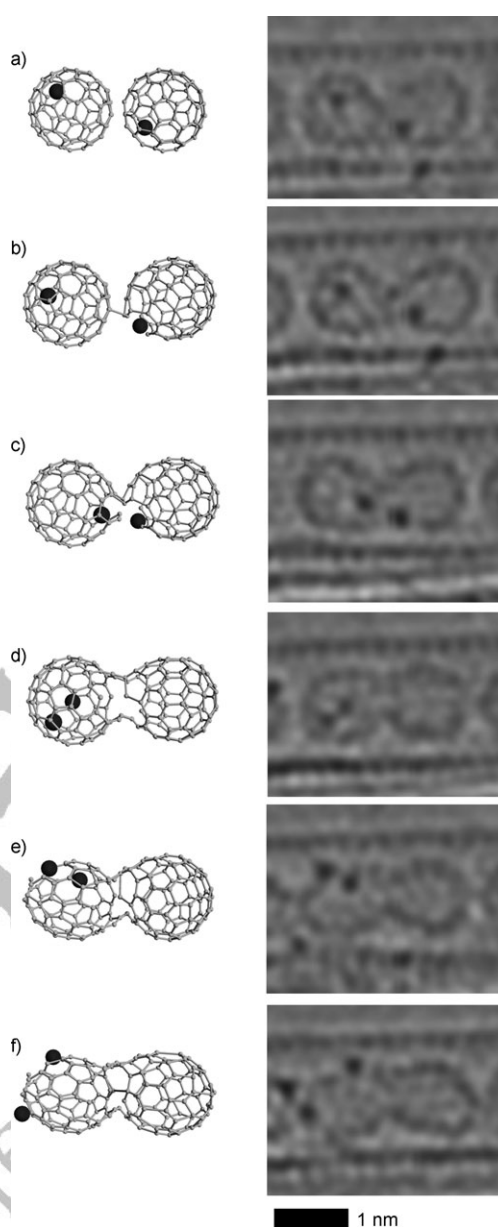
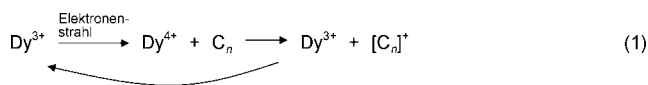


Abbildung 2. Aberrationskorrigierte HRTEM zur Untersuchung dynamischer Prozesse in Nanoröhren mit atomarer Auflösung bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV. Eine zeitliche Abfolge von HRTEM-Abbildungen zeigt das Verschmelzen zweier Fullerenmoleküle. \blacksquare ok? \blacksquare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der anfangs intakten Fullerenkäfige (a) brechen in der Umgebung eines Dy-Atoms nacheinander auf (b), bis schließlich ein Dy-Atom seinen C₈₂-Käfig verlässt (c) und zusammen mit dem Dy-Atom des benachbarten Moleküls die Bindungen des zweiten Fullerenkäfigs aufbricht (d-f).

das Aufbrechen von C-C-Bindungen könnte die Änderung des Oxidationszustands des Dy-Atoms durch die Wechselwirkungen mit dem Elektronenstrahl sein (ähnlich zu dem Effekt, der die Sekundärelektronenemission bei der Rasterelektronenmikroskopie hervorruft). Wie bei den meisten Lanthanoiden ist für Dy auch Dy³⁺ der stabilste Oxidationszustand. Im Unterschied zu den meisten Lanthanoiden kann jedoch Dysprosium unter besonderen Bedingungen auch einen extrem reaktionsfähigen, vierfach positiven Zustand

erreichen.^[17,18] Gegenüber den meisten chemischen Verbindungen, einschließlich Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren, kann Dy^{4+} gemäß Gleichung (1) als starkes Oxidationsmittel wirken.



Sogar eine kurzzeitige, durch den Elektronenstrahl verursachte Erhöhung des Oxidationszustands von Dy würde ein katalytisch aktives Zentrum erzeugen, das die Moleküle destabilisieren und eine chemische Reaktion auslösen könnte, bei der sich benachbarte C_{82} -Käfige verbinden (Abbildung 2c,d) und sich schließlich zu einem einzigen Molekül vereinigen (Abbildung 2f). Wir erwarten, dass dieser Prozess unter TEM-Bedingungen wahrscheinlich über Radikalkationen abläuft, die als Zwischenprodukte auf den Fullerenkäfigen gebildet werden (Abbildung 3). **ok?** Dieser Mechanismus kann sehr komplex sein und eine Abfolge vieler schneller Schritte umfassen. Fortschritte in ultraschneller TEM-Bildaufnahme,^[19–23] Elektronenbeugung^[24] und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie,^[25] angewendet für molekulare Strukturen in Nanoröhren, könnten zukünftig zur Klärung des Mechanismus dieser Transformationen führen.

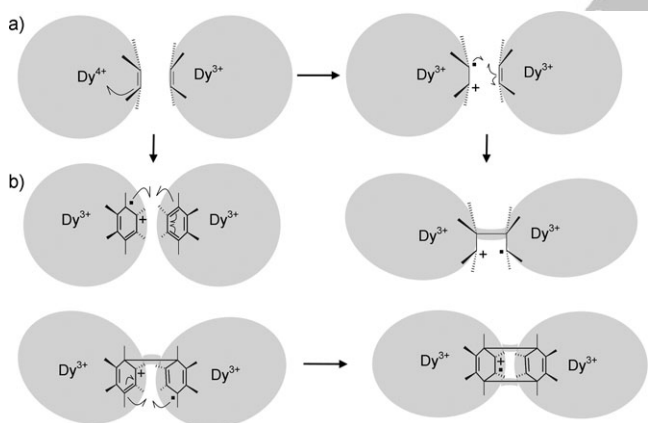


Abbildung 3. Vorgeschlagener Mechanismus für die anfänglichen Stadien des Fullerenverschmelzens. a) Ein Dy^{4+} -Ion entfernt ein Elektron aus einer C-C-Doppelbindung eines Fullerenes (als grauer Kreis angedeutet), wobei ein Radikalkation entsteht. b) Das Radikalkation greift einen weiteren Fullerenkäfig an, und durch eine Serie von Umordnungen vereinigen sich zwei aufgebrochene Fullerenkäfige.

Das Verschmelzen der Fullerene dauert an, bis diese innerhalb der ursprünglichen SWNT eine neue Nanoröhre bilden. Dieser Prozess ist eine thermisch induzierte Vereinigung von Fullerenen in SWNTs und ähnelt dem Prozess, der bei Temperaturen über 1000°C stattfindet und zu doppelwandigen Nanoröhren führt.^[26] Allerdings ergibt die elektronenstrahlinduzierte Vereinigung von Molekülen im Unterschied zum thermisch induzierten Übergang eine unregelmäßige innere Nanoröhre, die selbst nach anhaltender Einwirkung des Elektronenstrahls nicht zu einer gleichmä-

ßigen, geraden Nanoröhre ausheilt, da alle Strukturänderungen aufhören, sobald die Dy-Atome die Fullerenkäfige verlassen haben. Die Tatsache, dass ohne Dy-Atome keine weiteren Umstrukturierungen beobachtet werden, bestätigt die katalytische Rolle des Dysprosiums bei der Umlagerung der Kohlenstoffstrukturen.

Die Dysprosiumatome verlassen die Fullerenkäfige während des Verschmelzens und befinden sich schließlich im Innenraum der SWNT. Es ist überraschend, dass die Dy-Atome nach der Befreiung aus den Fullerenen nicht voneinander separiert bleiben, wie man es für positiv geladene Ionen erwarten würde, sondern zunächst Paare bilden (Abbildung 2e,f) und nachfolgend Cluster von 7 oder 8 Atomen (Abbildung 4). Wie man im Film^[14] beobachten kann, behält der Cluster innerhalb der SWNT eine große Dynamik bei, wobei die Dy-Atome fortwährend ihre Positionen ändern, jedoch stets Teil des Clusters bleiben (Abbildung 4a–d).

Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von bisherigen Beispielen, in denen Metallatome aus Fullerenkäfigen innerhalb von Kohlenstoffnanoröhren nach Hochtemperaturbehandlung^[27,28] oder unter Elektronenbestrahlung^[29] freigesetzt wurden. In diesen Fällen bildeten La- oder Gd-Atome hochgeordnete, stabile Nanokristalle innerhalb einer Kohlenstoffnanoröhre, die sich dabei, wie erwartet, als chemisch inerte Behälter verhielt. Dagegen weisen die Dysprosiumcluster keine definierte **ok?** Struktur auf, sie wechselwirken jedoch ab einer Größe von 5–8 Atomen mit den Wänden der SWNT (Abbildung 4e,f). Hierbei entsteht anfangs ein kleiner Defekt in der Nanoröhrenwand, und schließlich zerbricht die Nanoröhre vollständige in zwei Teile. Interessanterweise bleibt der Dysprosiumcluster nach dem Bruch der SWNT intakt und weicht in den Innenraum der Nanoröhre zurück, was auf starke Wechselwirkungen zwischen den Dy-Atomen im Cluster hinweist. Diese sind möglicherweise begründet in der Gegenwart von negativ geladenen Paaren von Kohlenstoffatomen $[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$, einer typischen Struktureinheit in Metallcarbiden (siehe Abbildung 2S in den Hintergrundinformationen), die positiv geladene Dy-Atome verbrücken können. Die Tatsache, dass die Dy-Atome hochgradig reaktiv sind, ist eventuell auf den elektronenstrahlinduzierten Übergang von Dy^{3+} nach Dy^{4+} zurückzuführen, der für La und Gd nicht möglich ist, sowie auf die Verhinderung der Bildung eines geordneten Dysprosium-Carbid-Nanokristalls.^[17]

Das metallkatalysierte Zerbrechen von Nanoröhren^[14] endet mit einer Umordnung der nicht abgesättigten Bindungen. Zu dem Zeitpunkt, an dem die SWNT bricht, verbleiben alle Dy-Atome in einem Teil der Nanoröhre. Die Bruchstelle **ok?** im anderen Nanoröhrenteil wird durch eine schnelle Umstrukturierung der C-C-Bindungen verschlossen, um eine thermodynamisch stabile, geschlossene Nanoröhre zu bilden. Dahingegen bewirken die chemisch aktiven Dy-Atome, dass die Bruchstelle im anderen Teil der Nanoröhre offen bleibt (Abbildung 4f).

Wir haben eine vierstufige, durch Metallatome getriebene chemische Umwandlung: 1) die Vereinigung benachbarter Fullerene in SWNTs, verursacht durch Dy-Atome, 2) die Bildung eines Clusters mit ca. 7 Dy-Atomen, 3) die Reaktion des Metallclusters mit den Wänden der SWNT bis sowohl die

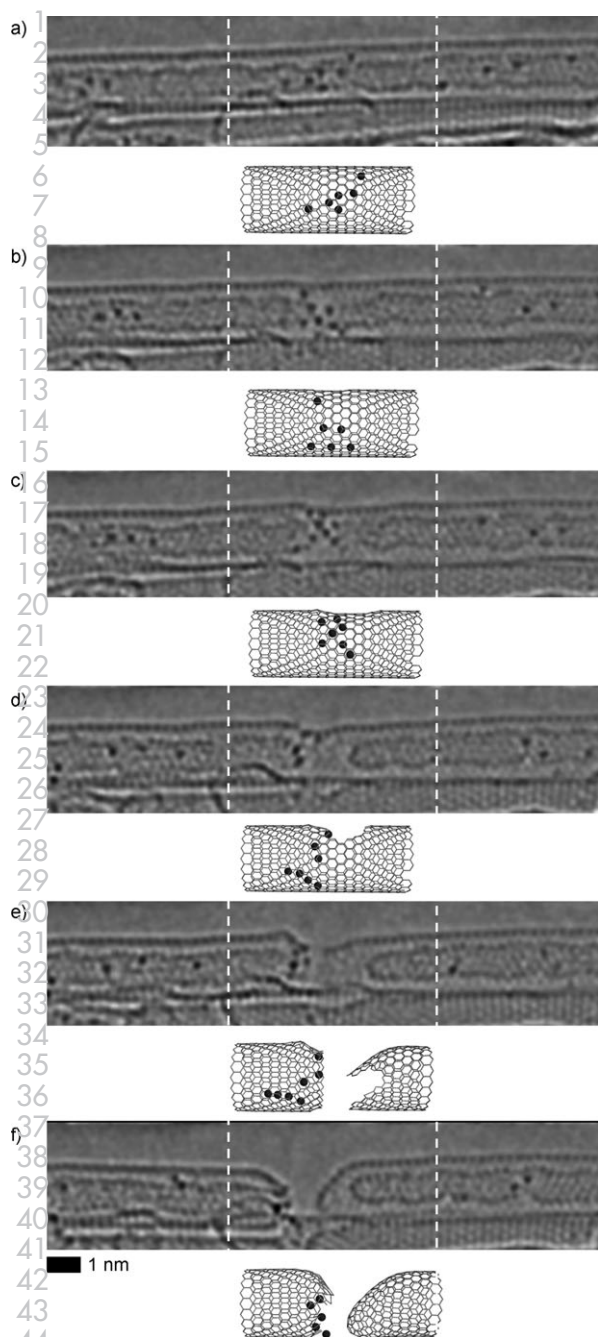


Abbildung 4. Sobald die Fullerene vollständig polymerisiert sind, bewegen sich die Dysprosiumatome frei im Innenraum der „neu gebildeten“ Kohlenstoffnanoröhre. Nach einer gewissen Zeit beginnen die einzelnen Dy-Atome zu einem Cluster zu aggregieren (a). Da die Metallatome sich fortwährend bewegen und ihre Positionen ändern, weist der Cluster eine große Dynamik auf (b,c). Sobald der Cluster eine bestimmte Größe (von etwa 7 Dy-Atomen) erreicht hat, beginnt dieser, mit der Innenwand der Nanoröhre wechselzuwirken, wobei zunächst ein kleiner Knick an der SWNT-Oberseite entsteht (c,d). Nach anhaltender Wechselwirkung mit dem Dy-Cluster bricht die Wand der Nanoröhre (e), und der Cluster bewegt sich in den linken Teil der Nanoröhre. Kurz nach dem Durchbruch kommt es zur Umordnung der Kohlenstoffatome an den Bruchstellen, wodurch die Öffnungen verschlossen werden (f).

innere, als auch die äußere SWNT vollständig durchtrennt sind, und schließlich 4) der Abschluss der offenen Bruchstelle der Nanoröhre. Unseres Wissens ist dies das erste Mal, dass ein derart komplexer Prozess so detailliert beobachtet worden ist. Unsere Beobachtung dieser Reaktionen zeigt, dass eine SWNT nicht als einfacher, inerte Behälter für reaktive Substanzen betrachtet werden kann.^[30] Dies könnte neue Möglichkeiten eröffnen, die Innenflächen von Kohlenstoffnanoröhren durch Einbringen starker Oxidationsmittel zu modifizieren und diese nachfolgend mit externen Stimuli wie einem Elektronenstrahl, UV-Laser oder Wärme zu aktivieren.

Eingegangen am 27. April 2009,
veränderte Fassung am 24. Juli 2009
Online veröffentlicht am ■■■. ■■■ 2009

Stichwörter: Fullerene · Kohlenstoffnanoröhren · Nanoreaktoren · Transmissionselektronenmikroskopie


- [1] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, G. A. D. Briggs, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 901, zit. Lit.
- [2] A. Olariu, B. Nafradi, L. Ciric, N. M. Nemes, L. Forro, *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245*, 2029.
- [3] M. Yoon, S. Berber, D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 055406.
- [4] *Chemistry of Carbon Nanotubes*, Band 3 (Hrsg.: V. A. Basiuk, E. V. Basiuk), American Scientific Publishers, New York, **2008**, S. 327.
- [5] D. A. Britz, A. N. Khlobystov, K. Porfyrakis, et al., *Chem. Commun.* **2005**, 37.
- [6] T. Lu, E. M. Goldfield, S. K. Gray, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2654.
- [7] T. Lu, E. M. Goldfield, S. K. Gray, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12989.
- [8] K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R. C. Haddon, *Science* **2003**, *301*, 1501.
- [9] B. W. Smith, D. E. Luzzi, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 3509. Die Schwelle für Graphen ist ein wenig höher (berechnet zu 113 kV): A. Zobelli, A. Gloter, C. P. Ewels, G. Seifert, C. Colliex, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 245402.
- [10] P. Grivet, *Electron Optics*, Pergamon, New York, **1972**, S. 712.
- [11] F. Banhart, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 4505.
- [12] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843.
- [13] A. N. Khlobystov, M. Kanai, K. Porfyrakis, et al., *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1386.
- [14] Der TEM-Film über die dynamischen Umwandlungen in Kohlenstoffnanoröhren kann als Video-Datei (TEM_video.avi, Hintergrundinformationen) angeschaut werden und ist auch unter folgendem Link erhältlich: <http://www.nottingham.ac.uk/nanocarbon/TEM/>.
- [15] Y. Sato, T. Yumura, K. Suenaga, K. Urita, H. Kataura, T. Kodama, H. Shinohara, S. Iijima, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 233409.
- [16] K. Urita, Y. Sato, K. Suenaga, A. Gloter, A. Hashimoto, M. Ishida, T. Shimada, H. Shinohara, S. Iijima, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2451.
- [17] *Inorganic Chemistry: Lanthanides and Actinides*, Band 7 (Hrsg.: H. J. Emeleus, K. W. Bagnall), Butterworth University Park Press, London, **1975**, S. 321.
- [18] Das Standard-Oxidationspotential für den Prozess $Dy^{3+} \rightarrow Dy^{4+}$ beträgt 5.2 V, was bedeutet; somit ist Dy^{4+} , das in Nanoröhren unter Elektronenbestrahlung gebildet wird, ein deutlich stärkeres Oxidationsmittel als Ozon (2.04 V), Salpetersäure (0.96 V) oder Permanganat (1.52 V), die alle leicht mit Kohlenstoffnanoröhren und Fullerenen reagieren.

- 1 [19] V. A. Lobastov, R. Srinivasan, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 7069. 1
 2
 3 [20] H. S. Park, J. S. Baskin, O. H. Kwon, A. H. Zewail, *Nano Lett.* 2
 4 **2007**, *7*, 2545. 3
 5 [21] D. J. Flannigan, V. A. Lobastov, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* 4
 6 **2007**, *119*, 9366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9206. 5
 7 [22] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5699; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5563, zit. Lit. 6
 8 [23] W. E. King, G. H. Campbell, A. Frank, B. Reed, J. F. Schmerge, 7
 9 B. J. Siwick, B. C. Stuart, P. M. Weber, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 8
 10 111101. 9
 11 [24] S. T. Park, A. Gahlmann, Y. G. He, J. S. Feenstra, A. H. Zewail, 10
 12 *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 11
 13 9496. 12
 14
 15 [25] F. Carbone, B. Barwick, O. H. Kwon, H. S. Park, J. S. Baskin, 13
 16 A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 107. 14
 17 [26] R. Pfeiffer, H. Peterlik, H. Kuzmany, F. Simon, K. Pressi, P. 15
 18 Knoll, M. H. Rummeli, H. Shiozawa, H. Muramatsu, Y. A. Kim, 16
 19 T. Hayashi, M. Endo, *Phys. Stat. Solidi B* **2008**, *245*, 1943. 17
 20 [27] L. L. Guan, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki, S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2162. 18
 21 [28] R. Kitaura, N. Imazu, K. Kobayashi, H. Shinohara, *Nano Lett.* 19
 22 **2008**, *8*, 693. 20
 23 [29] J. Warner, G. A. B. Briggs, M. Zaka. ■?■, *Nano Lett.* **2009**, im 21
 24 Druck ■Bitte DOI oder Seitenzahlen angeben.■. 22
 25 [30] L.-J. Li, A. N. Khlobystov, J. G. Wiltshire, G. A. D. Briggs, R. J. 23
 24 Nicholas, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 481. 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59

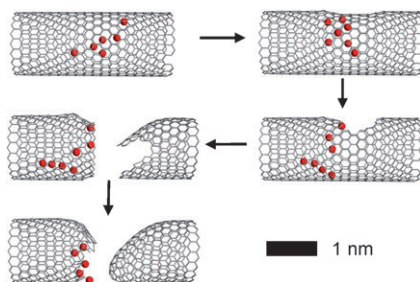
WILEY-VCH
Galley Proofs

Zuschriften

Kohlenstoffnanoröhren

A. Chuvilin,* A. N. Khlobystov,
D. Obergfell, M. Haluska, S. Yang, S. Roth,
U. Kaiser* 

Beobachtung chemischer Reaktionen auf atomarer Ebene: die Dynamik von metallvermitteltem Fullerenverschmelzen und Nanoröhrenbruch



Dysprosium als Abrissbirne: Mithilfe von aberrationskorrigierter Transmissionselektronenmikroskopie lassen sich chemische Reaktionen auf der atomaren Ebene beobachten. Die Bildung von Dysprosiumclustern im Inneren von Kohlenstoffnanoröhren führt zum Bruch der Nanoröhrenwand und zum Verschluss der Bruchstelle (siehe Schema). Diese Reaktionsfolge ließ sich in situ visualisieren.

WILEY-VCH
Galley Proofs

Observations of Chemical Reactions at the Atomic Scale: Dynamics of Metal-Mediated Fullerene Coalescence and Nanotube Rupture**

Andrey Chuvilin,* Andrei N. Khlobystov,* Dirk Obergfell, Miroslav Haluska, Shihe Yang, Siegmund Roth, and Ute Kaiser*

■ ■ Address for S. Roth given as [c], not [e,f]: which is correct? ■ ■ Single-walled carbon nanotubes (SWNTs), which are graphitic tubular structures with single-atom-thick sidewalls and varying diameters, are effective containers for a wide variety of molecular species.^[1–4] They are particularly suitable for study by transmission electron microscopy (TEM).^[4] Chemical reactions between molecules inside nanotubes can be triggered by external stimuli (for example, the TEM electron beam), with the nanotube acting as a miniature reactor vessel,^[5] thus potentially steering a chemical reaction along a new pathway towards new products.^[6,7] Nanotubes are often viewed as chemically inert containers. Although their surfaces can be involved in some chemical reactions,^[8] the chemical reactivity of their interior has been considered to be very low.

TEM is the only method that allows direct visualization and study of the molecules inside nanotubes. We are currently exploiting the capabilities of an aberration-corrected TEM, which can record atomic resolution images in a time much

shorter than needed for the electron beam to promote structural transformations inside SWNTs. Under our imaging conditions, these transformations usually occur on a timescale of seconds, which enables us to capture atomic images of the intermediates. These images can then be combined into a movie to follow the chemical transformations as they happen. Both walls and interiors of SWNTs can be seen on TEM micrographs, such that the positions and orientations of the encapsulated molecules can be readily determined from the images (Figure 1c). Accelerated electrons interact with the

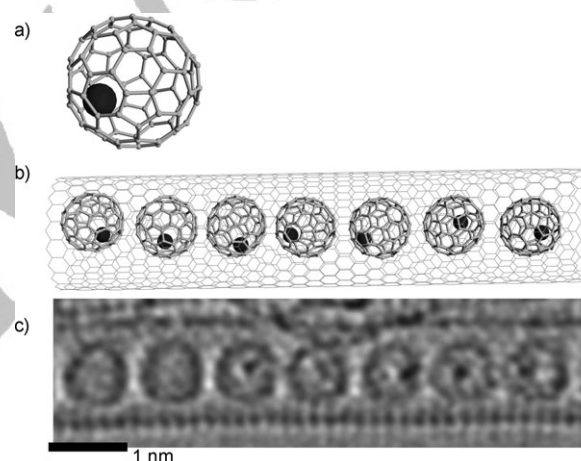


Figure 1. a) A single atom of dysprosium is encapsulated within a C_{82} fullerene. The Dy^{3+} atom interacts with the negatively charged carbon cage. b) Fullerenes inserted in carbon nanotube line up in a chain. c) Aberration-corrected TEM image of $Dy@C_{82}$ inserted in carbon nanotube. The dysprosium atoms can be seen as dark spots within the cages of fullerenes (except in the first and the second fullerenes, owing to fast rotation of these fullerenes).

specimen and transfer their energy and momentum to the atoms of the specimen, causing knock-on damage, ionization, and/or heat-induced damage, the extent of which depends on the nature of the material. With this in mind, we carried out our TEM studies with an accelerating voltage of only 80 kV, which is well below the threshold for knock-on damage in carbon nanotubes (86 kV).^[9] Under these conditions, the electron beam acts as an energy bath, promoting chemical transformations but not destroying the specimen, so that molecular dynamics and interactions can be observed in direct space at the atomic scale. It is not possible to measure the temperature of our nanotubes directly in TEM; however, provided that the nanotube has a good contact with the rest of the specimen (, Supporting Information, Figure S2) the upper

[*] Dr. A. Chuvilin, Prof. Dr. U. Kaiser
Central Facility of Electron Microscopy
University of Ulm, Albert Einstein Allee 11, 89069 Ulm (Germany)
E-mail: andrey.chuvilin@uni-ulm.de
ute.kaiser@uni-ulm.de

Dr. A. N. Khlobystov
School of Chemistry, University of Nottingham, University Park
Nottingham NG7 2RD (UK)

E-mail: Andrei.khlobystov@nottingham.ac.uk
Dr. D. Obergfell, Dr. M. Haluska
Max Planck Institute for Solid State Research
Heisenbergstrasse 1, 70569 Stuttgart (Germany)

Dr. M. Haluska
Micro- and Nano-Scale Engineering, Eindhoven University of
Technology
PO Box 513, 5600 MB Eindhoven (The Netherlands)

Prof. Dr. S. Yang, S. Roth
Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science and
Technology, Clear Water Bay
Kowloon, Hong Kong (China)

S. Roth
School of Electrical Engineering, WCU, Korea University
Seoul (Korea)

[**] This work was supported by the European Science Foundation, EPSRC, and the Royal Society (A.N.K.), the EU projects CANAPE (D.O.) and SALVE (U.K., A.C.), and the Research Grant Council of Hong Kong (S.Y.). We are grateful to Prof. Martyn Poliakoff and Dr. Matthew S. McFall for useful discussions and their help in preparation of the manuscript.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200902243>.

limit of heating by the electron beam is estimated to be 11 K above the temperature of the surroundings,^[10] which is in good agreement with previous observations for nanotubes.^[11] Ionization is less important for graphitic carbon owing to its high conductivity. A hole created when a valence electron is knocked out will be refilled by an electron from the π -electron system before the carbon atoms shift significantly from their equilibrium positions. However, ionization is more important for the molecular species inside the nanotube, as they possess poor conductivity and become more chemically reactive in their ionized form.

In an endohedral Dy@C₈₂ fullerene molecule (Figure 1 a), a heavy atom of dysprosium is incarcerated in a spheroidal fullerene cage built from 82 carbon atoms. The metal atom is positively charged (stable oxidation state +3) and positioned off-center in the negatively charged cage (−3) so that the Dy@C₈₂ molecule as a whole is neutral.^[12] The fullerenes can spontaneously enter carbon nanotubes and form molecular chains, thereby interacting with the SWNT interior by low directional but very effective van der Waals forces.^[1–4] The fullerene cages^[13] and also the metal atoms inside fullerene cages exhibit dynamic rotational and translational motion inside nanotubes, confirming that no covalent bonding takes place between the molecules and SWNT.^[14]

Figure 2 shows the first stages of reaction of Dy@C₈₂ in a SWNT (see also the movie in the Supporting Information). Structural changes in the Dy@C₈₂ molecules gradually accumulate and become strikingly apparent: an opening appears in one C₈₂ cage at the location adjacent to the dysprosium atom, so that the metal atom is released from the fullerene (Figure 2 b).

The release of endohedral gadolinium and terbium atoms from fullerenes has been reported under standard TEM conditions with much higher accelerating voltages of 120 kV, which is significantly above the knock-on damage threshold. The cation release ■■■ok?■■■ was attributed to the direct knock-on damage of fullerene cages by the electron beam.^[15–17] ■■■Refs [15,16]?■■■ Our observations were carried out at 80 kV and with atomic resolution and clearly indicate that the breakage of the C₈₂ cage is specifically associated with the dysprosium atom. The energy of incident electrons transferred to the dysprosium atom may in turn be transferred to carbon atoms of the fullerene, thereby facilitating the rupture of the C–C bonds in the vicinity of dysprosium atoms. An additional important factor may arise from the changes in the oxidation state of the dysprosium atoms that are caused by interactions with the electron beam (similar to a well-known effect causing secondary electron emission in scanning electron microscopy). As for most lanthanides, the oxidation state +3 is the most stable for dysprosium. However, unlike the majority of lanthanoids, dysprosium can also attain the extremely reactive Dy⁴⁺ state^[18] ■■■Refs [17,18]?■■■ under specific conditions. Dy⁴⁺ can act as a strong oxidant towards most compounds, including both fullerene cages and carbon nanotubes [Eq. (1)].

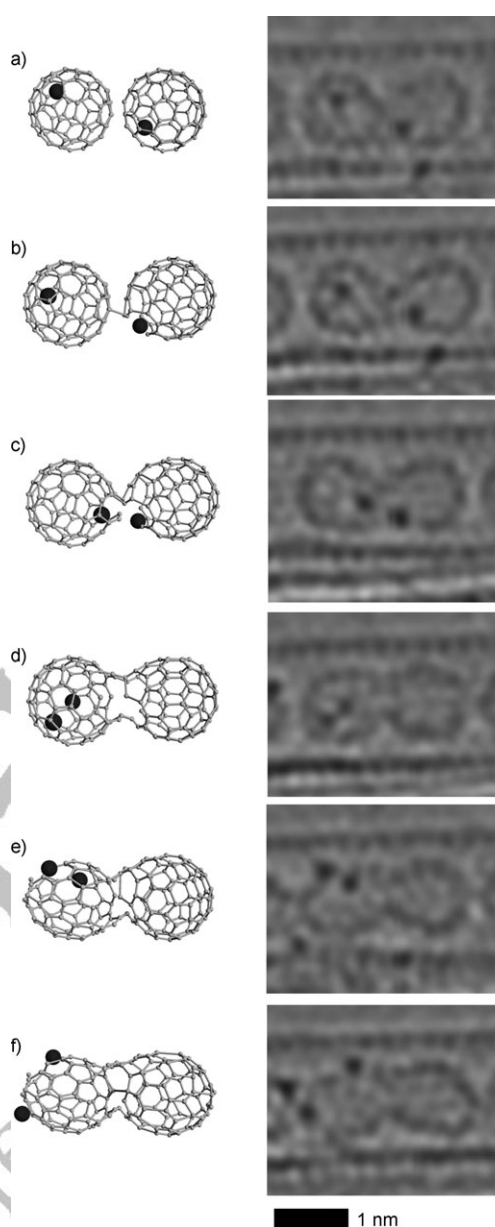
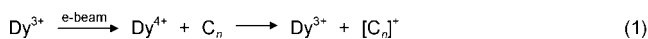


Figure 2. Aberration-corrected TEM showing dynamic processes in nanotubes with atomic resolution. A time series of TEM images shows the fusion of two fullerene molecules. Carbon–carbon bonds of initially intact fullerene cages (a) break one by one in the vicinity of a dysprosium atom (b), until it leaves the C₈₂ cage (c), and, combined with a dysprosium atom of the neighboring molecule, breaks the bonds of the second fullerene cage (d–f).

Even a transient increase of the oxidation state of dysprosium by the electron beam would create a catalytic center that is capable of destabilizing the molecules and triggering a chemical reaction. Neighboring C₈₂ cages would thus join together (Figure 2 c,d) and eventually coalesce into a single molecule (Figure 2 f). The most likely mechanism for this process under the TEM conditions is expected to take place by radical cation intermediates formed on the fullerene cage (Figure 3). This mechanism can be very complex and involve many consecutive fast steps. The recent advances in the ultrafast TEM imaging,^[19–23] electron diffraction,^[24] and

the electron energy-loss spectroscopy^[25] applied for the molecular structures in nanotubes may help to unravel the precise mechanisms of these transformations in the future.

At higher accelerating voltages and higher electron-beam current densities, the fullerene radical cation may also emerge from the direct impact of the electron beam on the fullerene cage, causing coalescence of molecules on the timescale commensurate with TEM measurements. Sentence missing in German version: Add there or remove here? ■ ■

The coalescence of fullerenes continues until they form a new nanotube inside the original SWNT. This process is similar to a thermally induced coalescence of fullerenes in SWNTs, which takes place at temperatures above 1000 °C and yields double-walled nanotubes.^[26] However, in contrast to the thermally induced transformation, the electron-beam-induced coalescence of molecules results in a structurally imperfect, corrugated internal nanotube, which does not anneal into a straight and coherent nanotube structure even after prolonged exposures to the electron beam, because all structural transformations stop as soon as the dysprosium atoms leave the fullerene cages. The fact that no further observable rearrangements take place without dysprosium atoms confirms the catalytic role of dysprosium in carbon structures.

Dysprosium atoms leave the fullerene cages during the coalescence process and are eventually positioned in the cavity of the SWNT. It is surprising that the dysprosium atoms liberated from fullerenes do not remain separate from each other as expected for positively charged ionic species, but instead they aggregate into pairs (Figure 2e,f) and then to larger clusters of up to seven or eight atoms (Figure 4). As can be seen from a movie,^[14] the metal cluster inside the SWNT remains very dynamic as the dysprosium atoms are tumbling and constantly changing their positions but still remain part of the cluster (Figure 4a–d).

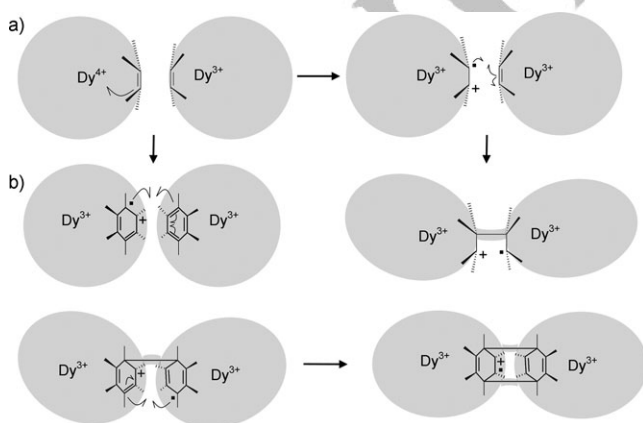


Figure 3. Proposed mechanisms for the initial stages of fullerene coalescence: a) Dy^{4+} withdraws an electron from one of the C=C bonds of fullerene, forming a radical cation that attacks another fullerene cage, which leads to the formation of sp^3 carbon atoms in the fullerene structures that cause the fullerene cages (gray) to distort. b) Alternatively, migration of the radical center may occur. The initial step is followed by a cascade of bond breaking and rearrangement of the fullerene cages driven by greater thermodynamic stability of the newly formed carbon nanotube. ■ ■ ok? ■ ■

This behavior is quite different from previous examples of liberation of metal atoms from fullerene cages within carbon nanotubes after a high-temperature treatment^[27,28] or under electron-beam irradiation.^[29] In those cases, atoms of lanthanum or gadolinium would form highly ordered, stable nanocrystals within a carbon nanotube, so that the nanotube acting as a simple inert container, as expected. In contrast, the cluster of dysprosium atoms does have a defined structure ■ ■ ok? ■ ■, but when it reaches a critical size of five to eight atoms, the dysprosium cluster starts interacting with the sidewall of the SWNT (Figure 4e,f). The cluster initially creates a small defect in the nanotube sidewall, and eventually completely ruptures the nanotube into two parts. Interestingly, the cluster of dysprosium atoms stays intact after the breaking of the SWNT and retreats back into the nanotube cavity, thus indicating strong, persistent interactions between dysprosium atoms forming the cluster, which is possibly due to the presence of negatively charged pairs of carbon atoms $[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$ (a typical structural unit in metal carbides; Supporting Information, Figure S2) which can bridge positively charged dysprosium atoms. The highly reactive nature of the dysprosium atoms is possibly a result of the electron-beam-induced transient switching from Dy^{3+} to Dy^{4+} , which is not possible for lanthanum and gadolinium, and thwarting the formation of an ordered dysprosium carbide nanocrystal.^[17]

The metal-catalyzed nanotube rupture^[14] finishes with structural rearrangements of dangling bonds. When the SWNT breaks, all of the dysprosium atoms remain in one half. In the other half, the newly formed nanotube termini are re-sealed through a rapid rearrangement of the C–C bonds in the nanotube structure to achieve a thermodynamically stable closed-end nanotube. By contrast, the chemically active dysprosium atoms keep the end of the first half of the nanotube open (Figure 4 f).

We have observed a four-stage chemical transformation process promoted by metal atoms: 1) the fusing of adjacent fullerenes caused by dysprosium atoms in SWNTs; 2) the formation of a cluster of about seven dysprosium atoms; 3) the reaction of the metal cluster with the walls of the SWNT until both the inner and outer nanotube are completely severed; and 4) the formation of a cap sealing off the open tip of the nanotube. To our knowledge, this is the first time that such a complex reaction process has been observed in such detail. Our observation of these reactions shows that a SWNT cannot be viewed as a simple inert container for reactive species.^[30] This work may open new avenues for modifications of the inner surface of carbon nanotubes through insertion of strong oxidants into nanotube cavities and their subsequent activation by external stimuli, such as electron beams, a UV laser, or heat.

Received: April 27, 2009

Revised: July 24, 2009

Published online: ■ ■ ■ ■, 2009

Keywords: carbon nanotubes · fullerenes · nanoscale reactors · transmission electron microscopy


- 1 [1] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, G. A. D. Briggs, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 901, and references therein.
- 2 [2] A. Olariu, B. Nafradi, L. Ciric, N. M. Nemes, L. Forro, *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245*, 2029.
- 3 [3] M. Yoon, S. Berber, D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 055406.
- 4 [4] *Chemistry of Carbon Nanotubes, Vol. 3* (Eds.: V. A. Basiuk, E. V. Basiuk), American Scientific Publishers, New York, **2008**, p. 327.
- 5 [5] D. A. Britz, A. N. Khlobystov, K. Porfyrakis, et al., *Chem. Commun.* **2005**, 37.
- 6 [6] T. Lu, E. M. Goldfield, S. K. Gray, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2654.
- 7 [7] T. Lu, E. M. Goldfield, S. K. Gray, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12989.
- 8 [8] K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R. C. Haddon, *Science* **2003**, *301*, 1501. ■■ Authors' names added to Refs [8,9,15,16,26,30]; please check ■■
- 9 [9] B. W. Smith, D. E. Luzzi, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 3509. The threshold for graphene is somewhat higher and is calculated to be 113 kV: A. Zobelli, A. Gloter, C. P. Ewels, G. Seifert, C. Colliex, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 245402.
- 10 [10] P. Grivet, *Electron Optics*, Pergamon, New York, **1972**, p. 712.
- 11 [11] F. Banhart, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 4505.
- 12 [12] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843.
- 13 [13] A. N. Khlobystov, M. Kanai, K. Porfyrakis, et al., *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1386.
- 14 [14] The TEM movie of dynamic transformations in carbon nanotubes can be viewed as a video file in the Supporting Information (TEM_video.avi) or using the following link: <http://www.nottingham.ac.uk/nanocarbon/TEM/>.
- 15 [15] Y. Sato, T. Yumura, K. Suenaga, K. Urita, H. Kataura, T. Kodama, H. Shinohara, S. Iijima, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 233409.
- 16 [16] K. Urita, Y. Sato, K. Suenaga, A. Gloter, A. Hashimoto, M. Ishida, T. Shimada, H. Shinohara, S. Iijima, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2451.
- 17 [17] *Inorganic Chemistry: Lanthanides and Actinides, Vol. 7* (Eds.: H. J. Emeleus, K. W. Bagnall), Butterworth University Park Press, London, **1975**, p. 321.
- 18 [18] The standard oxidation potential for the process $Dy^{3+} \rightarrow Dy^{4+}$ is 5.2 V, which means that Dy^{4+} formed in nanotubes under electron-beam irradiation is a much stronger oxidant than ozone (2.04 V), nitric acid (0.96 V) or permanganate (1.52 V), which are all known to react readily with carbon nanotubes and fullerenes. ■■ Refs. 17 and 18 changed to match German version: ok? ■■
- 19 [19] V. A. Lobastov, R. Srinivasan, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 7069.
- 20 [20] H. S. Park, J. S. Baskin, O. H. Kwon, A. H. Zewail, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2545.
- 21 [21] D. J. Flannigan, V. A. Lobastov, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9206.
- 22 [22] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5699; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5563, and references therein.
- 23 [23] W. E. King, G. H. Campbell, A. Frank, B. Reed, J. F. Schmerge, B. J. Siwick, B. C. Stuart, P. M. Weber, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 111101.
- 24 [24] S. T. Park, A. Gahlmann, Y. G. He, J. S. Feenstra, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9496.
- 25 [25] F. Carbone, B. Barwick, O. H. Kwon, H. S. Park, J. S. Baskin, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 107.
- 26 [26] R. Pfeiffer, H. Peterlik, H. Kuzmany, F. Simon, K. Pressi, P. Knoll, M. H. Rummeli, H. Shiozawa, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, *Phys. Stat. Solidi B* **2008**, *245*, 1943.
- 27 [27] L. L. Guan, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki, S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2162.
- 28 [28] R. Kitaura, N. Imazu, K. Kobayashi, H. Shinohara, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 693.
- 29 [29] J. H. Warner, Y. Ito, M. H. Rummeli, T. Gemming, B. Buchner, H. Shinohara, G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 195504. ■■ Ref. ok? (cf. German version) ■■
- 30 [30] L.-J. Li, A. N. Khlobystov, J. G. Wiltshire, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 481.



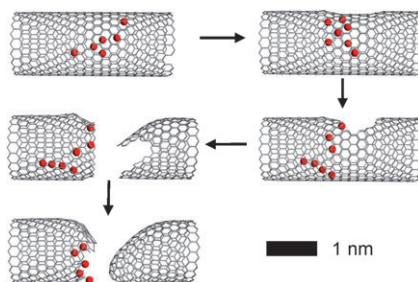
WILEY
Galley Proof

Communications

Carbon Nanotubes

A. Chuvilin,* A. N. Khlobystov,*
D. Obergfell, M. Haluska, S. Yang, S. Roth,
U. Kaiser* 

Observations of Chemical Reactions at
the Atomic Scale: Dynamics of Metal-
Mediated Fullerene Coalescence and
Nanotube Rupture



Demolition with dysprosium: Aberration-
corrected transmission electron micro-
scopy allows chemical transformations to
be observed at the atomic scale. Forma-
tion of dysprosium clusters inside carbon
nanotubes, rupture of nanotube side-
walls, and formation of end-caps were
observed in situ.

WILEY-VCH
Galley Proofs