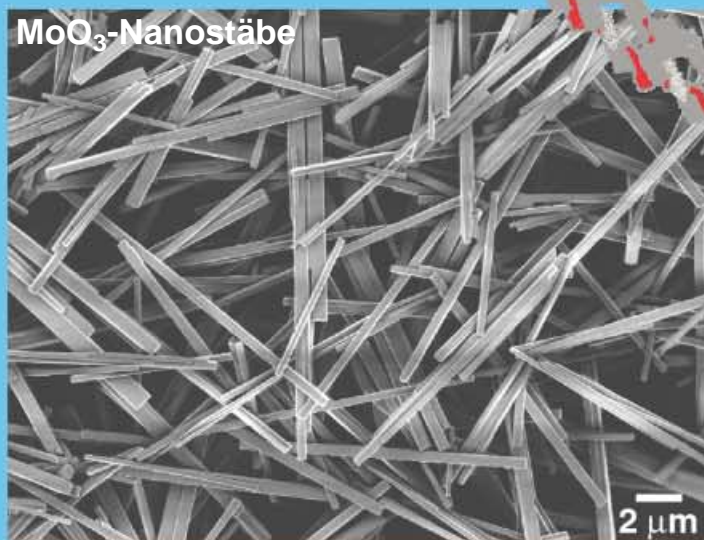


Nanoröhren und Nanostäbe auf Oxidbasis mit einer wohlstrukturierten Morphologie können nun aus verschiedenen Substanzen hergestellt werden. Sowohl ihre strukturelle Vielseitigkeit als auch ihre anisotropen chemischen und physikalischen Eigenschaften sind einzigartig und lassen die Nanopartikel zu vielversprechenden Materialien werden.



# Nanoröhren und Nanostäbe auf Oxidbasis – anisotrope Bausteine für künftige Nanotechnologien

Greta R. Patzke, Frank Krumeich und Reinhard Nesper\*

Die Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhren im Jahr 1991 ist zu einem Meilenstein der Forschung an nanoskopischen Materialien geworden. Mehr und mehr anisotrope Nanopartikel sind seither entdeckt und auch charakterisiert worden. Besonders die Entwicklung neuer Baueinheiten auf Nanobasis kann von den morphologischen Charakteristika und Vorteilen der Nanoröhren und Nanostäbe profitieren, denn diese können auf einzigartige Weise funktionalisiert werden – man denke nur an die Möglichkeit, Nanostäbe in bestehende Nanoröhren einzufügen. Gegenstand zahlreicher aktueller Forschungsaktivitäten ist die Herstellung eines ganzen Spektrums von nanoskopischen Materialien in eindimensional strukturierter Form. Sind erst einmal generelle Wege zur Herstellung eindimensionaler Nanostrukturen gebahnt worden, so eröffnet sich der Zugang zu einer ganzen Reihe von Eigenschaften in neuartiger na-

noskopischer Form, der nicht auf anorganische Systeme beschränkt wäre, sondern auch große Gebiete der Materialwissenschaften einschließen würde. Zur Herstellung anwendungsreifer funktioneller Materialien bedarf es jedoch immer noch eines großen Maßes an Einfallsreichtum für die Synthese, der durch interdisziplinäre Zusammenarbeit gefördert wird, sowie einer realistischen Einschätzung des technischen und wirtschaftlichen Umfeldes. Diese Übersicht informiert über die neuesten Fortschritte in der Synthese oxidischer Nanoröhren und Nanostäbe und zeigt aus der Vielzahl der veröffentlichten Arbeiten die wichtigsten generellen Synthesetrends auf. Zudem werden kurz die prägnantesten Neuerungen bei den nichtoxidischen Nanomaterialien erwähnt. Die Aufgabe, ebenso zuverlässige wie unkomplizierte Wege zur Herstellung anisotroper Nanomodule in technisch relevantem Umfang aufzufinden, ist eine

große Herausforderung und scheint nur durch oft zufällige und überraschende Entdeckungen lösbar zu sein. Aus der Vielzahl der Methoden, die bislang zu Nanoröhren und Nanostäben führten, können Solvothermalsynthesen als eine besonders leistungsfähige Methode hervorgehoben werden, da sie in einzigartiger Weise Möglichkeiten zur Generalisierung und Systematisierung der Synthesen bieten. Ihre Flexibilität, die mit einer zuverlässigen und beständigen Qualität der Produkte einhergeht, wird im Folgenden anhand der quantitativen Umwandlung von Übergangsmetalloxiden in anisotrope Nanomaterialien demonstriert, die für höchste technische Anforderungen konzipiert sind.

**Stichwörter:** Nanoröhren • Nanostäbe • Nanomaterialien • Oxide • Solvothermalsynthesen

## 1. Einleitung

Die Welt der Nanomaterialien liegt vor uns, und es ist für Chemiker, Physiker und Materialwissenschaftler eine faszinierende Herausforderung, dieses Neuland zu betreten. Schon in der letzten Dekade des vergangenen Jahrhunderts wurde ein immenser Zuwachs an Kenntnissen über Synthese und Eigenschaften von Nanopartikeln verzeichnet: Berichte

über neuere Fortschritte gehörten bald nach der erstmaligen Erwähnung der Nanopartikel zum Tagesgeschäft.

Da die Grenzen unserer derzeitigen Mikrotechnologie bereits absehbar sind, wecken diese Fortschritte hohe Erwartungen an Nanomaterialien als die zukunfts tragenden Funktionsmaterialien für das 21. Jahrhundert, d.h. für eine Folgetechnologie, deren Skalierung gegenüber der derzeitigen Technologie um mindestens eine Größenordnung reduziert ist. Eine revolutionäre Entwicklung wäre dies nicht zuletzt im Hinblick darauf, dass für Nanobauteile erheblich weniger Funktionsmaterialien benötigt würden, was sich positiv auf wirtschaftlich bedeutende Faktoren wie Preis und Toxizität der Materialien auswirken würde. Produktionsverfahren, die heute noch als umweltschädlich und zu umfangreich beargwöhnt werden, könnten zur Effizienz und Eleganz „weißer

[\*] Prof. Dr. R. Nesper, Dr. G. R. Patzke, Dr. F. Krumeich  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
ETH Hönggerberg-HCI  
8093 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1149  
E-mail: nesper@inorg.chem.ethz.ch

Technologien“ aufsteigen, falls sie um Größenordnungen reduziert wären. Die Natur selbst liefert mit ihrer ausgereiften Beschränkung chemischer und physikalischer Prozesse auf das Wesentliche das wohl beste Vorbild und die größte Motivation: Ziel ist, es ihr mit der Entwicklung funktionalisierter Nanopartikel gleichzutun, die keine Moleküle mehr, aber noch deutlich kleiner als Mikrobausteine sind.

Die Einführung der nanoskopischen Größenskala erweitert die Materialsynthese um einen neuen, in seiner Bedeutung kaum hoch genug einzuschätzenden Parameter – die Teilchengröße, durch die physikalische und chemische Eigenschaften von nanoskopischen Substanzen entscheidend verändert werden können.<sup>[1]</sup>

Was hindert uns nun eigentlich noch daran, unsere konventionellen Technologien über Bord zu werfen und sie durch ökonomischere und praktischere Nano-Analoga zu ersetzen?

Einiges, und die wohl wichtigste Antwort lautet: Die unglaubliche Vielzahl bekannter Nanopartikel muss systematisiert, klassifiziert und gleichsam gebändigt werden – und mit ihr die verschiedenen zugehörigen Synthesewege. Als erste Aufgabe liegt vor uns der Schritt von den besten Synthesemethoden im Labormaßstab hin zu aufskalierten, standardisierten Herstellungsverfahren, die auch im technischen Maßstab monodisperse Morphologien gleichbleibender Qualität liefern. Doch damit nicht genug: Sind die Partikel erst einmal zuverlässig herstellbar, so sollte auch ihr ganzes Potential durch Coating-Verfahren und Funktionalisierungen ausgeschöpft werden. Und es warten ganze Substanzklassen

darauf, besonders Drei- oder Mehr-Element-Systeme wie die oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter, in nanoskopische Dimensionen überführt zu werden. Selbst wenn all diese Herausforderungen souverän gemeistert würden, verbliebe noch ein entscheidender Brückenschlag hin zur technischen Anwendung: Die Adressierung und die Ausrichtung einzelner Partikel, welche beispielsweise für die Herstellung von Nanokondensatoren oder Nanotransistoren notwendig ist.

Gerade für diese Zwecke ist eine anisotrope Morphologie von Partikeln von unschätzbarem Wert. Insbesondere Nanoröhren weisen mehrere prinzipiell verschiedene Kontaktstellen auf (Ränder, innere und äußere Oberfläche sowie strukturierte Röhrenwände), die Angriffspunkte für unterschiedliche Funktionalisierungen sein können. Mit ihrer charakteristischen Hohlform bieten sie sich außerdem als Wirtmaterialien auf nanoskopischer Ebene unmittelbar an.

Die wohl bekanntesten Vertreter dieser besonderen Klasse von Nanoteilchen sind die Kohlenstoff-Nanoröhren. Ein detaillierter Überblick über die gesamte Bandbreite ihres bereits realisierten und noch ausschöpfbaren Potentials wird in Übersichtsartikeln gegeben, die ihnen gewidmet sind.<sup>[2]</sup> Doch die Kohlenstoff-Nanoröhren bekommen bereits Konkurrenz in Gestalt der aufstrebenden Reihe oxidischer Nanoröhren, deren vielfältige Vorteile und Materialeigenschaften Anwendungen in greifbare Nähe rücken lassen.

Denkt man an eine „Nano-Werkzeugbox“ gefüllt mit (funktionalisierten) Nanoteilchen, die für verschiedenste Anwendungen und Kombinationen maßgeschneidert wurden, so

*Greta R. Patzke, geboren 1974 in Bremen, studierte Chemie an der Universität Hannover. Sie promovierte dort 1999 bei Professor M. Binnewies über chemische Transportreaktionen und wechselte danach an die ETH Zürich mit dem Ziel der Habilitation. Ihre Forschungsschwerpunkte umfassen die Synthese nanoskopischer Materialien, deren strukturelle Charakterisierung und die Nutzung ihrer Eigenschaften.*



G. R. Patzke



F. Krumeich



R. Nesper

*Frank Krumeich wurde 1960 in Bad Hersfeld geboren. Er studierte Chemie an der Justus-Liebig-Universität in Gießen und promovierte 1990 bei Professor R. Gruehn. Nach fünfjähriger Tätigkeit in der Arbeitsgemeinschaft Festkörperanalytik an der Universität Bonn und einem Jahr am Institut für Angewandte Chemie in Berlin-Adlershof kam er 1997 an die ETH Zürich. Er ist spezialisiert auf Strukturuntersuchungen mit transmissions-elektronenmikroskopischen Methoden. Außer den Nanomaterialien gilt sein besonderes Interesse bronzearartigen Nb-W-Oxiden und Quasikristallen (dodekagonale Tantalteelluride).*

*Reinhard Nesper, 1949 in Elze/Hannover geboren, studierte Chemie an der Universität Münster und wechselte dann an das Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, wo er bei Professor H.-G. von Schnering promovierte. Unterbrochen von einem Forschungsaufenthalt bei Professor R. Hoffmann an der Cornell University 1984 war er von 1978 bis 1990 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut in Stuttgart. 1989 habilitierte er sich an der Universität Stuttgart und folgte 1990 dem Ruf auf eine Professur für Anorganische Chemie an der ETH Zürich. Seine Hauptinteressensgebiete sind Festkörperchemie, Strukturbestimmung, elektronische Eigenschaften von Festkörpern sowie neue Materialien, Nanostrukturen, Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaft und Modellierung der Strukturbildung.*

sind die kompakten Gegenstücke der Nanoröhren – Nanostäbe und Nanodrähte – ebenfalls unverzichtbare Bestandteile eines solchen Ensembles. Die Anforderungen für ihre Herstellung sind oft erstaunlich variabel, und zudem entfällt die Notwendigkeit, eine Röhrenstruktur durch gegebenenfalls eingebaute Template zu stabilisieren. Dementsprechend konzentriert sich heute ein beträchtlicher Anteil nanoskopisch orientierter Forschungsanstrengungen auf oxidische Nanostäbe, und bei der Suche nach diesen anisotropen Bausteinen ist man in allen Bereichen des Periodensystems auch bereits fündig geworden.

Prinzipiell sind geordnete Anordnungen von Nanoröhren oder Nanostäben verfügbar. Ihre Kombination, die nach den Schemata „Röhre-in-Röhre“ oder „Stab-in-Röhre“ erfolgen kann, wäre eine ausgesprochen elegante Art der Funktionalisierung, welche die morphologischen Charakteristika der beiden Teilchentypen optimal nutzt.

Die einzige Schattenseite der anhaltenden Erfolgsmeldungen aus den Vorreitergebieten der Nanowissenschaften ist vielleicht, dass es immer schwieriger wird, mit allen neuen Entwicklungen Schritt zu halten, geschweige denn, daraus allgemeine Trends abzuleiten, die den Weg in die künftige Nanotechnologie weisen könnten. Deshalb soll hier ein Überblick über die Synthese und Charakterisierung oxidischer Nanoröhren und Nanostäbe gegeben werden, der auch einige Highlights aus benachbarten Materialklassen mit einschließt. Schon ein kurzer Blick auf die aktuelle Literatur lässt klar erkennen, dass die Solvothermalsynthese eine der leistungsfähigsten Methoden ist, um Nanopartikel mit einer charakteristischen Morphologie zu generieren. Die benutzerfreundliche Anwendung dieses Syntheseweges und seine erfolgreiche Nutzung zur quantitativen Herstellung sowohl von Nanoröhren als auch von Nanostäben wird anhand einiger ausgewählter Resultate unserer neuesten Forschungsarbeiten gezeigt. Templatdirigierte Prozesse liefern, ebenso wie Selbstorganisationsprozesse in Lösung, auf direktem Wege anisotrope oxidische Nanopartikel mit ausgeprägten, uniformen Morphologien. Mitunter ist es eine unkomplizierte Spielart der „Chimie douce“, die optimale Ergebnisse liefert – und damit einen Grad von Reproduzierbarkeit, Selektivität und Effizienz, den konventionelle Methoden nur selten erzielen.

## 2. Nanoröhren

Die Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhren (C-NT) durch Iijima im Jahr 1991<sup>[3]</sup> und die außergewöhnlichen Eigenschaften dieses neuartigen Materials erregten weltweit enormes Interesse in Chemie, Physik und Materialwissenschaften. Umfangreiche Untersuchungen zur Optimierung der C-NT-Synthese, zur Charakterisierung der Röhrenstruktur und zur eingehenderen Bestimmung der Eigenschaften wurden und werden noch unternommen. Neben C-NTs mit mehreren Röhrenwänden (multi-walled C-NTs) sind durch simultanes Verdampfen von Kohlenstoff und Übergangsmetallen auch solche mit nur einer konzentrischen Graphitschicht (single-walled C-NTs) zugänglich.<sup>[4]</sup> Mehrere vielversprechende Untersuchungen wurden im Hinblick auf mögli-

che Anwendungen der C-NTs durchgeführt, z.B. als Gasdetektoren,<sup>[5]</sup> als Feldemitter,<sup>[6]</sup> als Spitzen für Rasterkraftmikroskope,<sup>[7]</sup> als Quanten-Drähte<sup>[8]</sup> und als elektromechanische Bausteine, um nur einige zu nennen.<sup>[9, 10]</sup> Eine Zeit lang war die Verwendung als Wasserstoffspeicher Gegenstand intensiver Diskussion.<sup>[11]</sup> Allerdings konnten erste vielversprechende Ergebnisse in späteren Versuchen nicht reproduziert werden, und ein Teil der Speicherkapazität wird heute auf metallische Verunreinigungen zurückgeführt.<sup>[12]</sup> Halbleitende C-NTs könnten so modifiziert werden, dass jede Röhre als Gleichrichter funktioniert,<sup>[13]</sup> während metallische C-NTs große Stromdichten transportieren sollten.<sup>[14]</sup> Falls künftig große Mengen an C-NTs billig verfügbar sind, werden sich mit Sicherheit vielseitige Anwendungen für dieses neuartige, leichte und doch extrem stabile Material ergeben. So darf schließlich nicht unerwähnt bleiben, dass die elastischen Eigenschaften der C-NTs die von allen anderen technisch bislang verfügbaren Materialien in den Schatten stellen.<sup>[15]</sup>

Im Zuge der stürmischen Entwicklung dieses Forschungsgebietes wurden strukturell verwandte Nanoröhren aus Bornitrid<sup>[16]</sup> und Borcarbid<sup>[17]</sup> entdeckt und mikroskopisch charakterisiert. Außerdem begann eine intensive Suche nach röhrenförmigen Varianten weiterer Verbindungen.<sup>[18]</sup> Diese Untersuchungen führten zur erfolgreichen Synthese von Nanoröhren verschiedener Oxide, die im Mittelpunkt dieser Übersicht stehen, und einiger Chalkogenide, die kurz vorgestellt werden. In anderen anorganischen Systemen trifft man eher selten auf eine röhrenartige Morphologie: So sind NiCl<sub>2</sub>-NTs bislang das einzige Beispiel für eine röhrenförmige Halogenverbindung.<sup>[19]</sup> Metallische Nanoröhren sind aus Bismut hergestellt worden.<sup>[20]</sup> Weiterhin können Membranen aus Gold<sup>[21]</sup> und Nickel-Nanoröhren,<sup>[22]</sup> die interessante Transport- und magnetische Eigenschaften zeigen, unter Verwendung von mikroporösem Aluminiumoxid als Matrix hergestellt werden. Zusätzlich konnte kürzlich erstmals tubuläres Tellur synthetisiert werden.<sup>[23]</sup>

Röhrenförmige Phasen treten in einem ausgedehnten Größenbereich auf, der sich von Millimeter großen hohlen Kristallen bis zu den Nanoröhren mit einem Durchmesser von nur wenigen Nanometern erstreckt. Für die Charakterisierung der Struktur und der Morphologie sind daher elektronenmikroskopische Methoden notwendig.<sup>[24]</sup> Ein Beispiel für makroskopische oxidische Röhren sind nadelförmige Nioboxidkristalle, in denen Kanäle entlang der Nadelachse auftreten.<sup>[25]</sup> Die während der Herstellung durch chemischen Transport herrschenden Nichtgleichgewichtsbedingungen führen zu einer hohen Defektdichte, die höchstwahrscheinlich diese Morphologie bedingt. Weitere Beispiele für hohle Nadeln sind W<sub>18</sub>O<sub>47</sub><sup>[26]</sup> und ZnO.<sup>[27]</sup>

Bemerkenswerterweise treten ähnliche Phänomene auch in anderen Systemen auf, z.B. in Mineralen wie Tochinit 2Fe<sub>1-x</sub>S · 1.7[(Mg<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>)(OH)<sub>2</sub>],<sup>[28]</sup> in Seltenerd-Sialonen,<sup>[29]</sup> in Ag<sub>2</sub>Se<sup>[30]</sup> sowie in Fehlanpassungs-Schichtstrukturen.<sup>[31]</sup> Die Abmessungen von anderen röhrenartigen Oxiden wie Titan- und Vanadiumoxid sind um etwa drei Größenordnungen kleiner als die von Mikroröhren; diese Materialien werden folglich als Nanoröhren bezeichnet. Obwohl unter Wissenschaftlern eine breite Übereinstimmung darüber herrscht, dass der Begriff Nanoröhre ausschließlich eine

entsprechende Morphologie definiert, wurde er kürzlich leider auch für die Bezeichnung von säulenartigen Strukturelementen wie bei  $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ <sup>[32]</sup> oder  $\text{MoS}_2\text{I}_{0.33}$  verwendet.<sup>[33]</sup> Dieser missverständliche Gebrauch sollte vermieden werden. In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass der Entdecker der C-NTs, S. Iijima, die Nanoröhren in seiner ersten Publikation bescheiden als Mikroröhren bezeichnete. Der Begriff Nanoröhre tauchte erst ein Jahr später in der Literatur auf.

Eine Unterscheidung zwischen isolierten und verwachsenen Nanoröhren einerseits und zwischen zylindrischen Nanoröhren und -rollen andererseits ist hier wichtig. Auch zwischen Letzteren gibt es bestimmte Unterschiede, z.B. bezüglich der topologischen Flexibilität, die für Nanorollen viel größer ist als für Nanoröhren, und der Dimensionalität. So überwiegt bei zylindrischen Nanoröhren der eindimensionale Charakter, während Nanorollen aus Schichten bestehen, die beim Abrollen eine beträchtliche Ausdehnung haben können. Daher können Rollen ein- und/oder zweidimensionale Eigenschaften annehmen.

## 2.1. Vanadiumoxid-Nanoröhren

In Anbetracht der Bedeutung von Vanadiumoxiden in der Katalyse, in der Elektrochemie und als funktionale Keramiken scheint die Herstellung dieses Materials in nanostrukturierter Form und mit anisotroper Morphologie besonders lohnenswert zu sein. Beim ersten erfolgreichen Ansatz zur Herstellung röhrenartiger Vanadiumoxide wurden C-NTs als Templat eingesetzt.<sup>[34]</sup> Unter Ausnutzung der Oberflächenspannung konnten C-NTs mit kristallinen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Schichten überzogen werden.

Ein grundlegend neuer Typ von Vanadiumoxid-Nanoröhren ( $\text{VO}_x$ -NTs) wurde durch eine „Chimie-douce“-Synthese erhalten, die Amine mit langen Alkylketten als molekulare strukturdirigierende Template verwendete.<sup>[35]</sup> Dieses in Gramm-Mengen herstellbare Material ist zumeist rollenartig aufgebaut. Der Durchmesser der Röhren kann von wenigen Nanometern in den konventionellen  $\text{VO}_x$ -NTs bis zu einigen hundert Nanometern in einem neuen, kürzlich entdeckten Typ eingestellt werden.  $\text{VO}_x$ -NTs sind leicht in hoher Ausbeute erhältlich: Eine Vanadium(v)-oxid-Vorstufe wird mit einem Amin ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$  mit  $4 \leq n \leq 22$ ) oder einem  $\alpha,\omega$ -Diaminoalkan ( $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2]_n\text{NH}_2$  mit  $14 \leq n \leq 20$ ) umgesetzt, hydrolysiert, gealtert und hydrothermal behandelt. Anstelle des ursprünglich eingesetzten Alkoxids können alternativ auch  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VOCl}_3$ <sup>[36]</sup> oder  $\text{HVO}_3$ <sup>[37]</sup> als preisgünstige Vanadium-Quellen verwendet werden. Kürzlich wurden die ersten ein arylsubstituiertes Amin enthaltenden  $\text{VO}_x$ -NTs mit Phenylpropylamin hergestellt.<sup>[38]</sup>

Allgemein sind die  $\text{VO}_x$ -NTs 0.5–15  $\mu\text{m}$  lang und haben einen äußeren Durchmesser von 15–150 nm. Interessanterweise tendieren Röhren mit Monoaminen dazu, dünne Röhrenwände mit wenigen Schichten (2–10) zu bilden, während solche mit Diaminen vorzugsweise dicke Wände mit vielen Schichten (>10) bilden. In der Regel haben die  $\text{VO}_x$ -NTs offene Enden (Abbildung 1a); geschlossene Röhrenenden sind nur selten zu finden. Die Röhrenwände

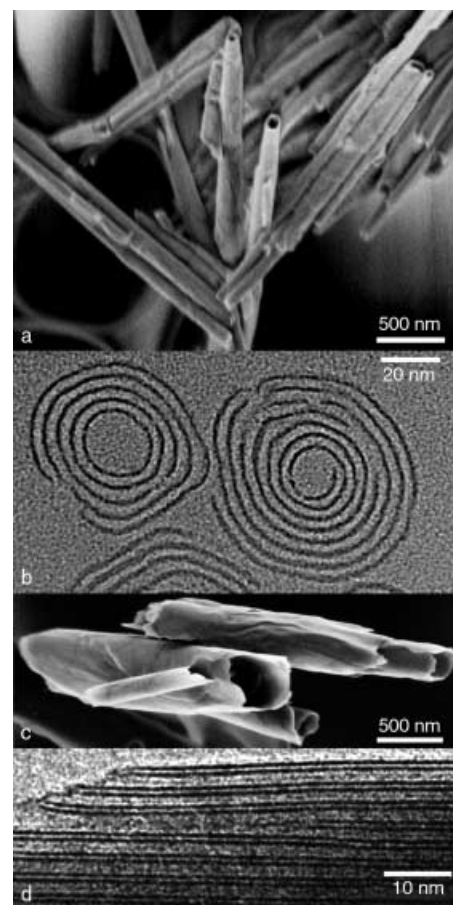


Abbildung 1. a) REM-Aufnahme von Vanadiumoxid-Nanoröhren, die Undecylamin als Templat enthalten ( $\text{C}_{11}\text{-VO}_x\text{-NTs}$ ). Die Röhrenenden sind offen. b) TEM-Aufnahme des Querschnitts von  $\text{C}_{16}\text{-VO}_x\text{-NTs}$ . Die Nanoröhre auf der linken Seite besteht aus fünf konzentrischen  $\text{VO}_x$ -Schichten, die auf der rechten Seite aus einer einzigen aufgerollten Schicht besteht. Die  $\text{VO}_x$ -Schichten weisen an mehreren Stellen Lücken auf. c) REM-Aufnahme von Vanadiumoxid-Nanoröhren, die durch die Zugabe von Ammoniak während der Synthese entstanden sind ( $\text{N-VO}_x\text{-NTs}$ ). d) TEM-Aufnahme der Struktur in der Röhrenwand einer  $\text{N-VO}_x\text{-NT}$ . Zwei unterschiedliche Schichtabstände (ca. 0.9 nm, ca. 2.0 nm, Templat: Dodecylamin) treten abwechselnd auf.

bestehen aus Vanadiumoxid-Schichten, zwischen denen protonierte Templatmoleküle eingelagert sind. Dementsprechend wächst der Abstand zwischen den  $\text{VO}_x$ -Schichten mit zunehmender Länge des eingelagerten Amins oder Diamins an, sodass der Schichtabstand kontrollierbar zwischen 1.7 und 3.8 nm eingestellt werden kann.

Grundsätzlich können Nanoröhren in zwei Typen vorliegen: als geschlossene, konzentrische Zylinder oder als Rollen aus einer oder mehreren Schichten. Beide Typen kommen in diesem System vor (Abbildung 1b). Allerdings sind die meisten  $\text{VO}_x$ -NTs Kombinationen aus den beiden Grundtypen und haben Defekte, z.B. Lücken in den  $\text{VO}_x$ -Schichten.<sup>[39]</sup> Die  $\text{VO}_x$ -Schichten sind kristallin, wie die Röntgen- und Elektronenbeugung belegt. Die Struktur innerhalb der Schichten kann durch ein zweidimensionales, quadratisches Gitter mit einer Länge von ca. 0.62 nm beschrieben werden. Alle bisherigen experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Struktur der  $\text{VO}_x$ -Schichten bei allen  $\text{VO}_x$ -NT-Typen gleich ist und der in  $\text{BaV}_7\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  entspricht.<sup>[40]</sup> Röntgenbeugungs-



muster der  $\text{VO}_x$ -NTs, die mit einem auf dieser Schichtstruktur basierenden Modell simuliert wurden, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Diffraktogrammen.<sup>[41]</sup> Diese Schichten haben die Zusammensetzung  $\text{V}_7\text{O}_{16}$  und bestehen aus zwei Lagen quadratischer  $\text{VO}_5$ -Pyramiden, deren Spitzen in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Die Lagen sind über  $\text{VO}_4$ -Tetraeder miteinander verknüpft (Abbildung 2).

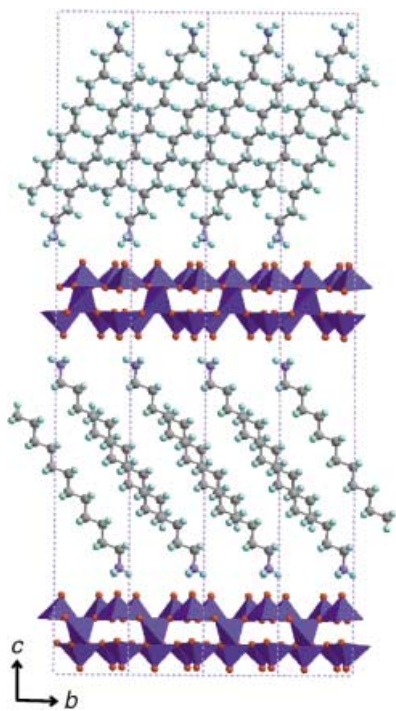


Abbildung 2. Modell für die Schichtstruktur innerhalb der Wand der  $\text{VO}_x$ -NTs.

Wegen der rollenartigen Morphologie weisen die  $\text{VO}_x$ -NTs eine bemerkenswerte strukturelle Flexibilität auf, die sie von anderen röhrenartigen Systemen unterscheidet. So sind Austauschreaktionen durchführbar, die die röhrenartige Morphologie unverändert lassen. Die eingelagerten Amine können durch Diamine ersetzt werden; dazu wird einfach eine Suspension der  $\text{VO}_x$ -NTs mit dem entsprechenden Diamin gerührt.<sup>[42]</sup> Darüber hinaus kann ein Teil des Monoamins reversibel durch Metallkationen (z. B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Co}^{2+}$ ) ersetzt werden.<sup>[43]</sup> Die Möglichkeit zur Einlagerung von Lithium eröffnet Perspektiven für eine Anwendung in Batterien. Mehrere Arbeitsgruppen haben spezifische Kapazitäten bis zu  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  gemessen.<sup>[44]</sup> In diesem Fall ist jedoch die morphologische Flexibilität ein Nachteil, denn sie führt zu einer schnellen Zerstörung der röhrenartigen Morphologie. Andere Materialien sind während der elektrochemischen Redox-Zyklen deutlich stabiler.<sup>[45]</sup>

Ein neuartiger Typ von Vanadiumoxid-Nanoröhren wird erhalten, wenn während der Synthese bei der Hydrolysestufe Ammoniak zugesetzt wird.<sup>[46]</sup> Diese Röhren haben einen wesentlich größeren Durchmesser, der typischerweise etwa 200 nm beträgt (Abbildung 1c). Das Hauptmerkmal ist

jedoch die Struktur innerhalb der relativ dünnen Röhrenwand, die durch zwei unterschiedlich große, sich abwechselnde Schichtabstände gekennzeichnet ist (Abbildung 1d). Der größere Abstand wird durch die Einlagerung des Amins hervorgerufen, während offenbar  $\text{NH}_4^+$  in die dünneren Schichten eingelagert ist. Höchstwahrscheinlich behindert eine höhere Steifheit der dünneren Schichten gegenüber den aminhaltigen Schichten das Krümmen, und dadurch haben diese Röhren einen größeren Durchmesser als konventionelle  $\text{VO}_x$ -NTs. Nach unserem Kenntnisstand wurde dieser Schichtstrukturtyp mit alternierenden kleinen und großen Abständen hier zum ersten Mal für eine röhrenartige Phase beschrieben.

## 2.2. Titanoxid-Nanoröhren

Titanoxid-Nanoröhren ( $\text{TiO}_2$ -NTs) mit unterschiedlicher Struktur und Größe sind auf mehreren Wegen zugänglich. Bei der ersten publizierten Synthese wurde eine Polymerform verwendet, in deren Kanäle Titanoxid elektrochemisch abgeschieden wurde.<sup>[47]</sup> Die  $\text{TiO}_2$ -NT-Herstellung in porösem Aluminiumoxid, bei der verschiedene Titanoxid-Vorstufen eingesetzt wurden, geht von einem ähnlichen Ansatz aus.<sup>[48]</sup> Mit organischen Gelierungsmitteln können supramolekulare Strukturen erhalten werden, die beim Calcinieren zu  $\text{TiO}_2$ -NTs umgewandelt werden.<sup>[49]</sup> Des Weiteren sind Polymerfasern als Template verwendbar: Nach dem Bedecken mit Titanoxid mittels einer Sol-Gel-Reaktion kann das Polymer durch Erhitzen entfernt werden, sodass  $\text{TiO}_2$ -NTs erhalten werden.<sup>[50]</sup> Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die anodische Oxidation von Titan.<sup>[51]</sup> In diesen Fällen sind die  $\text{TiO}_2$ -NTs bis zu einigen 10  $\mu\text{m}$  lang und haben einen äußeren Durchmesser von 100–200 nm, wobei die jeweilige Dicke der Röhrenwand von den genauen Synthesebedingungen abhängt.

Sehr viel kleinere  $\text{TiO}_2$ -NTs wurden kürzlich mit einer überraschend einfachen Synthese erhalten:  $\text{TiO}_2$  mit Anatas- oder Rutil-Struktur wurde zunächst mit NaOH und danach mit HCl behandelt.<sup>[52]</sup> Die so erhaltenen  $\text{TiO}_2$ -NTs sind 50–200 nm lang, und ihr Durchmesser ist ca. 10 nm (Abbildung 3a). Die hochaufgelöste TEM-Aufnahme von  $\text{TiO}_2$ -NT (Abbildung 3b) zeigt die Röhrenstruktur mit innerem Kern und Wand, wobei regelmäßige Kontrastmuster den kristallinen Charakter belegen. Die parallelen Linien in den Röhrenwänden haben einen Abstand von ca. 7 nm und entsprechen einem breiten Reflex bei den Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen. Die aufgezeichneten schwachen Reflexe belegen, dass die  $\text{TiO}_2$ -NTs aus einem schichtartigen Titanat bestehen.<sup>[53, 54]</sup> Die Reflexe von Anatas, die in früheren Arbeiten beschrieben wurden,<sup>[52]</sup> rühren wahrscheinlich von Verunreinigungen her. TEM-Aufnahmen des Röhrenquerschnitts (Abbildung 3c) zeigen eine spiralförmige Anordnung der dunklen Kontraste in den Wänden.<sup>[54]</sup> Eine solche TEM-Aufnahme entlang der Röhrenachse erfordert normalerweise eine spezielle Art der Probenpräparation, bei der das Material in ein Harz eingebettet wird, sodass nach dem üblichen Dünnen die gewünschte Orientierung in vielen Bereichen vorhanden ist.<sup>[55]</sup> Das Harz ist anscheinend in der

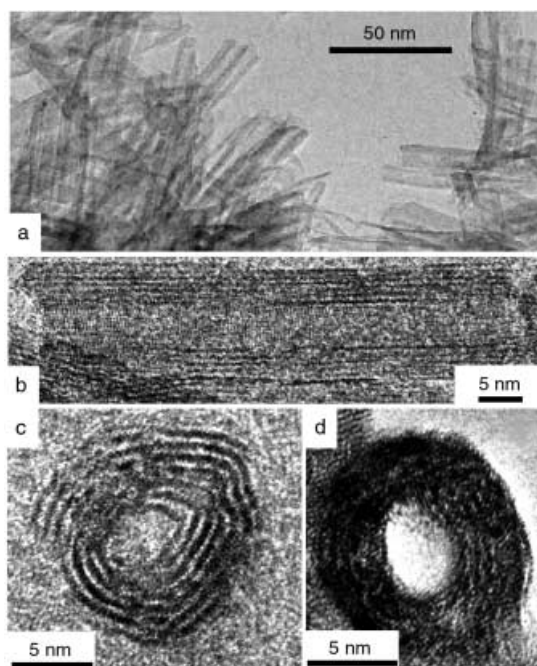


Abbildung 3. a) TEM-Aufnahme von  $\text{TiO}_2$ -NTs. b) HRTEM-Aufnahme einer ca. 50 nm langen Nanoröhre mit einem Durchmesser von etwa 10 nm. Strukturkontraste sind erkennbar. c) TEM-Aufnahme des Querschnitts einer rollenartig aufgebauten  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhre. Die Projektion entlang der Röhrenachse wurde mittels einer speziellen Einbettungsmethode für die TEM-Präparation erreicht. d) TEM-Aufnahme eines Röhrenbruchstücks, dessen Achse zufällig parallel zum einfallenden Elektronenstrahl orientiert ist. Der helle Kontrast im Zentrum belegt, dass der Kern leer ist.

Lage, durch Kapillarkräfte den Röhrenkern zu füllen, sodass dort ein amorpher Kontrast auftritt. Dagegen zeigt die TEM-Aufnahme eines Röhrenbruchstücks, das zufälligerweise in der gewünschten Orientierung vorlag, einen hellen Kontrast im Innern der Röhre, was die Annahme einer leeren Röhre stützt (Abbildung 3d). Da die  $\text{TiO}_2$ -NTs thermisch ziemlich stabil sind, erscheint eine künftige Anwendung als Katalysator oder als Trägermaterial für katalytische Metallpartikel wahrscheinlicher als bei den thermisch instabilen  $\text{VO}_x$ -NTs.

### 2.3. Weitere oxidische Nanoröhren

Siliciumoxid-Röhren gibt es in unterschiedlichen Formen und Größen. Seit langem bekannt ist die Röhrenstruktur aus gekrümmten Schichten bei den faserigen Mineralen Serpentin und Chrysotil.<sup>[56]</sup> Beispielsweise besteht die Schichtstruktur von  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)]$  aus Lagen von  $\text{MgO}_6$ -Oktaedern einerseits und von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern andererseits. Die dadurch bedingte strukturelle Anisotropie erklärt die Krümmung dieser Schichten. Eine umfassende TEM-Untersuchungsreihe mit verschiedenen Chrysotil-Proben deckte die Koexistenz von Fasern mit spiralförmiger Struktur und mit konzentrischer Zylinderstruktur auf.<sup>[57]</sup> Diese besonderen strukturellen Eigenschaften sind denen der  $\text{VO}_x$ -NTs verblüffend ähnlich.

Anders als bei diesen kristallinen Silicaten sind die Wände bei synthetisch hergestellten Siliciumdioxid-Röhren generell amorph.  $\text{SiO}_2$ -NTs werden entweder durch eine templatge-

stützte „Chimie-douce“-Synthese,<sup>[58]</sup> welche der zur Herstellung von mesoporösen M41-S-Materialien ähnlich ist,<sup>[59]</sup> oder durch eine Hochtemperatursynthese<sup>[60]</sup> erhalten. Eine interessante Methode nutzt organische Moleküle als Template und ergibt gut ausgebildete  $\text{SiO}_2$ -NTs mit großem Durchmesser (bis 200 nm) und recht dünner Röhrenwand.<sup>[61]</sup> Derivate von Cholesterin gelatisieren organische Lösungsmittel, und einige der so erhaltenen Xerogele haben eine röhrenförmige Struktur. Die Sol-Gel-Polymerisation von Tetraethoxysilanen läuft an der Oberfläche solcher zylindrischer Template ab, und daraus bilden sich nach dem Calcinieren  $\text{SiO}_2$ -NTs. Große Nanoröhren aus  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$  werden bei der Calcinierung von nadelförmigen  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ -Kristallen erhalten, die mit  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  bzw.  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  überzogen waren.<sup>[62]</sup> Die Röhrenwände bestehen aus amorphem Silicium- bzw. Titanoxid, während der Röhrenkern teilweise Pt-Partikel enthält (Abbildung 4). Die Form der als Templat dienenden  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ -Einkristalle bestimmt auch die Form der Röhren, sodass diese oft einen rechteckigen Querschnitt aufweisen.

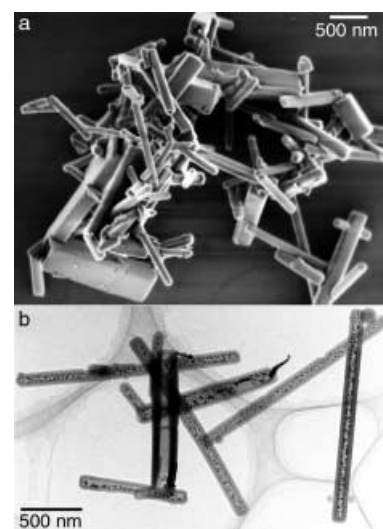


Abbildung 4. a) REM-Aufnahme und b) TEM-Aufnahme von  $\text{SiO}_2$ -NTs, die mit Pt-Partikeln (erkennbar als dunkle Punkte in (b)) gefüllt sind.

Einen vielseitigen Zugang zu anorganischen Nanoröhren bietet die Verwendung von C-NTs als Templat.<sup>[63]</sup> Die C-NTs werden dabei mit einem dünnen Film eines zweiten Materials überzogen, das nach dem Entfernen des Kohlenstoffs die Röhrenwand bildet. Neben den in Abschnitt 2.1 erwähnten  $\text{V}_2\text{O}_5$ -NTs kann dieses Verfahren Röhren aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>[64]</sup>  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ <sup>[65]</sup> und  $\text{ZrO}_2$ <sup>[66]</sup> liefern. Das Verfahren eignet sich prinzipiell, um Kern-Schale-Nanosysteme herzustellen.

### 2.4. Anordnungen von Nanoröhren

Seit den Aufsehen erregenden Arbeiten zu den mesoporösen MCM-Phasen ist eine ganze Reihe von Anordnungen paralleler Nanoröhren aus verschiedenen Materialien synthetisiert worden.<sup>[67]</sup> Lange bekannt und gut untersucht ist der elektrochemische Weg zu röhrenförmigem Aluminiumoxid,

das durch anodische Oxidation von Al-Filmen entsteht.<sup>[68]</sup> Diese porösen Aluminiumoxid-Membranen können als Template zur Herstellung von Nanoröhren oder Nanostäben aus verschiedenen Materialien genutzt werden. Nach dem Abscheiden des zweiten Materials aus der Gasphase, durch Sol-Gel-Reaktionen oder durch andere Methoden wird die Membran im alkalischen Medium aufgelöst. Wichtige Beispiele für auf diesem Weg hergestellte Anordnungen sind solche aus röhrenförmigem  $\text{TiO}_2$ ,<sup>[69]</sup>  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,<sup>[70]</sup>  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{PbTiO}_3$ <sup>[71]</sup> sowie aus stabförmigem  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ .<sup>[72]</sup> In diesem Zusammenhang ist besonders interessant, dass sowohl Wachstum und anschließende Zersetzung als auch Auflösung von Festkörpern, zur Bildung ausgerichteter Anordnungen aus Nanoröhren oder Nanostäben genutzt werden können.

Vor kurzem konnten schöne, gut ausgerichtete, submikrometergroße Röhren aus elementarem Silicium durch Kombination von Lithographie mit einer HF-Ätztechnik hergestellt werden.<sup>[73]</sup> Die Nutzung solcher Anordnungen als chemische Auffangbehälter bei der Abscheidung eines zweiten Materials aus der Gasphase führt manchmal zur Bildung von sekundären Nanoröhren oder Nanostäben innerhalb der primären Tunnelstruktur.<sup>[74]</sup> Wenn die primäre Matrixstruktur aufgelöst wird, bilden sich isolierte sekundäre Nanoröhren oder Nanostäbe. Eine umfassendere Betrachtung des schnell wachsenden Forschungsgebietes zu solchen Nanopartikel-Anordnungen kann hier leider nicht gegeben werden.<sup>[75]</sup>

## 2.5. Chalkogenid-Nanoröhren

Seit langem bekannt sind Mikroröhren von Fehlanpassungs-Schichtstrukturen, z.B. bei  $(\text{BiS})_{1+\delta}(\text{NbS}_2)_n$ <sup>[76]</sup> und  $\text{PbNb}_2\text{S}_5$ .<sup>[77]</sup> Ihr typischer Durchmesser liegt im Bereich einiger Mikrometer und ist daher größer als in den heute als Nanoröhren bezeichneten Materialien. Im Jahr 1992, kurz nach der Entdeckung der C-NTs, berichteten Tenne et al. über die ersten Chalkogenid-Nanoröhren aus  $\text{WS}_2$ .<sup>[78]</sup>  $\text{WS}_2$ -NTs mit mehreren Röhrenwänden können bequem durch die Umsetzung von nadelförmigen  $\text{WO}_{3-x}$ -Kristallen mit  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in größeren Mengen hergestellt werden.<sup>[79]</sup> Außerdem sind sie durch chemische Transportreaktionen<sup>[80]</sup> sowie durch Pyrolyse von Kompositen aus  $\text{WS}_2$  und eingelagerten Cetyltrimethylammoniumkationen<sup>[81]</sup> zugänglich. Wie die C-NTs können auch  $\text{WS}_2$ -NTs als Spitzen in der Rastersondenmikroskopie dienen.<sup>[82]</sup>

$\text{MoS}_2$ -NTs wurden erstmals 1995 synthetisiert.<sup>[83]</sup> In den folgenden Jahren wurde auch für  $\text{MoS}_2$ -NTs eine Reihe von Syntheseverfahren entwickelt.<sup>[84]</sup> Interessanterweise kann ein Teil des Wolframgehalts (ca. 10 Atom-%) in den  $\text{WS}_2$ -NTs durch Niob ersetzt und dadurch neuartige gemischte Nanoröhren aus  $(\text{W,Nb})\text{S}_2$  hergestellt werden.<sup>[85]</sup> Im Jahr 2001 konnten auch Nanoröhren aus  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ,<sup>[86]</sup>  $\text{MoSe}_2$  und  $\text{WSe}_2$ <sup>[87]</sup> erstmals erhalten werden. In diesen Fällen wurde die röhrenartige Morphologie durch die Reduktion der entsprechenden Triselenide oder Selenmetallate mit Wasserstoff zugänglich. Weiterhin können C-NTs mit Schichten aus  $\text{WS}_2$ <sup>[88]</sup> oder  $\text{NbS}_2$ <sup>[89]</sup> überzogen werden. Schon vor dem experimentellen Nachweis wurde die Existenz von  $\text{NbS}_2$ -

NTs theoretisch vorhergesagt und eine Stabilität mit höherer Krümmungsenergie als in den C-NTs berechnet.<sup>[90]</sup> Ähnliche Modellrechnungen ergaben, dass mehrwändige Chalkogenid-Nanoröhren stabiler sind als einwändige, die im Fall von  $\text{MoS}_2$ - und  $\text{WS}_2$ -NTs Halbleiter wären.<sup>[91]</sup> Da diese Sulfide sehr gute Schmiermittelzusätze sind, wurde getestet, ob sich ihre Nanopartikel ähnlich verhalten. Erfolg versprechende Ergebnisse wurden erhalten.<sup>[92]</sup> Ein weiterer Schritt hin zu einer möglichen Anwendung ist der Befund, dass Wasserstoff elektrochemisch in  $\text{MoS}_2$ -NTs gespeichert werden kann.<sup>[93]</sup>

Ein neuartiger Ansatz zur Synthese von Nanoröhren aus halbleitenden und anderen Chalkogeniden geht von organischen Reagentien aus. So entsteht ein Kolloid einer metastabilen InS-Phase aus  $t\text{Bu}_3\text{In}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in einem organischen Lösungsmittel, wenn Thiobenzol als Katalysator zugegen ist.<sup>[94]</sup> InS-NTs werden dabei als Nebenprodukt erhalten. Nanoröhren und Nanodrähte aus  $\text{CdSe}$  und  $\text{CdS}$  wurden in Gegenwart eines Tensids hergestellt.<sup>[95]</sup> In diesen Röhren enthalten die Wände nanokristalline  $\text{CdSe}$ - oder  $\text{CdS}$ -Partikel.  $\text{GaSe}$ -NTs wurden berechnet: sie sollen stabil sein.<sup>[96]</sup> Eine Chalkogenid-Nanoröhre mit einer komplexen Struktur entsteht durch Selbstorganisation in einem Kolloid, das  $\text{PbS}$ -Nanopartikel, ein Polymer (Polyethylenoxid) und ein Tensid (Natriumdodecylsulfat) enthält.<sup>[97]</sup> Der Nachweis der Nanoröhren in diesem Kolloid gelang durch REM und TEM (Abbildung 5). Die Röhrenwand besteht aus Schichten von  $\text{PbS}$ -Nanopartikeln, die in eine organische Matrixstruktur eingebettet sind. Ähnlich wie die  $\text{VO}_x$ -NTs stellen diese  $\text{PbS}$ -NTs eine Komposit-Struktur mit organischem und anorganischem Teil dar.

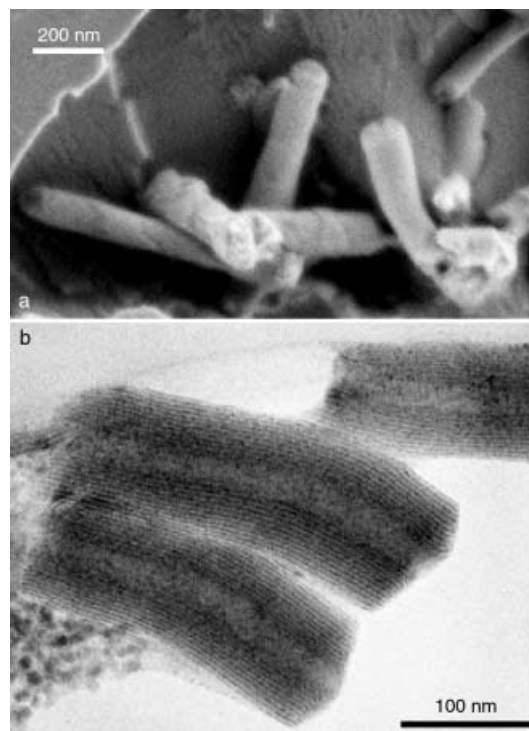


Abbildung 5. a) REM-Aufnahme und b) TEM-Aufnahme von  $\text{PbS}$ -NTs. Schichten von  $\text{PbS}$ -Nanopartikeln, die als Linien mit dunklem Kontrast erkennbar sind, treten in den Röhrenwänden auf.



## 2.6. Vorhersage kinetisch stabiler Nanoröhren

Neben den bereits erwähnten berechneten Nanoröhren gibt es eine Reihe von postulierten Nanoröhren, die sich für den experimentell arbeitenden Chemiker als Synthesziele anbieten: a) das berühmte Halbleiter- und Laserbaumaterial Galliumnitrid,<sup>[98]</sup> b) Phosphor,<sup>[99]</sup> c) Silicid und verschiedene Silane (Abbildung 6a)<sup>[100]</sup> und d) Germaniumhydrid.<sup>[101]</sup> Auch SiO<sub>2</sub> in Form des Silsesquioxans sollte stabile röhrenartige Anordnungen bilden, wie von Theoretikern ermittelt wurde.<sup>[102]</sup>

Wir haben mögliche Modelle für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NTs berechnet als Näherung für die komplizierten Wandstrukturen, welche für reale VO<sub>x</sub>-Nanorollen bestimmt wurden.<sup>[35]</sup> Auf der Basis von Dichtefunktionen, berechnet für binäre und ternäre Vanadiumoxide, wurde ein völlig neuer Satz an Potentialparametern bestimmt. Hierbei wurden sowohl verschiedene Koordinationszahlen als auch die Herkunft des Sauerstoffatoms (Vanadyl- oder Brückensauerstoffatom) berücksichtigt (Abbildung 6b).<sup>[103]</sup>

Oftmals wird argumentiert, dass eine gewisse Ähnlichkeit mit den C-NTs, z.B. das Vorhandensein von Netzen aus graphitähnlichen Sechsringen, als Voraussetzung für die Röhrenbildung gegeben sein muss. Nach unseren experimentellen Erfahrungen und theoretischen Untersuchungen postulieren wir, dass im Prinzip alle schichtartigen Materialien eine röhrenartige Morphologie bilden können, ob sie nun Sechsringe oder andere Verknüpfungen aufweisen. Wenn die Schichten eines lamellaren Materials auf chemischem oder physikalischem Weg voneinander separiert werden und die Wechselwirkung der einzelnen Schichten mit ihren Koordinationsschalen schwach genug ist, dann sollte immer die

Möglichkeit eines Selbstkontakts und damit der Rollenbildung bestehen. Im Fall von geladenen Schichten kann dieser Effekt durch molekulare Template verstärkt werden, die lokal zur Neutralisierung der Ladung beitragen.

## 3. Nanostäbe

Anorganische Nanoröhren sind zweifelsohne vielversprechende Materialien mit einzigartigen Eigenschaften, doch haftet ihnen ein kleiner Nachteil an: Sie sind relativ selten – und dieser Umstand wird noch ausgeprägter, wenn man nach Nanoröhren aus komplexen oxidischen Materialien sucht. Bei der Synthese findet oft ein Wettstreit zwischen röhren- und stäbchenförmiger Morphologie der Teilchen statt. Selbst wenn eine Reaktion sämtliche Voraussetzungen erfüllt und alle Zwischenstufen durchläuft, die zur Bildung von Nanoröhren notwendig sind, so können am Ende dennoch Nanostäbe entstehen. Wenn es den Nanostäben auch an zugänglichem Innenraumvolumen fehlt, was sie als Wirtmaterialien ungeeignet macht, so haben sie doch andere Vorteile, z.B. ihre bessere thermische Stabilität. Verzichtet man nun auf das hoch gesteckte Synthesziel, die Entwicklung von anisotropen Nanoröhren, so bleibt eine große Auswahl an Syntheseverfahren übrig, die Nanogürtel, Nanodrähte und Nanostäbe in nahezu allen gewünschten Dimensionen und Formen liefern können. Redoxaktive Materialien, Halbleiter und Metalle können gleichermaßen in Form dieser Module hergestellt werden, die in einer künftigen Nanotechnologie als optische, elektronische oder anderweitig funktionalisierte Nanomaterialien eingesetzt werden könnten.

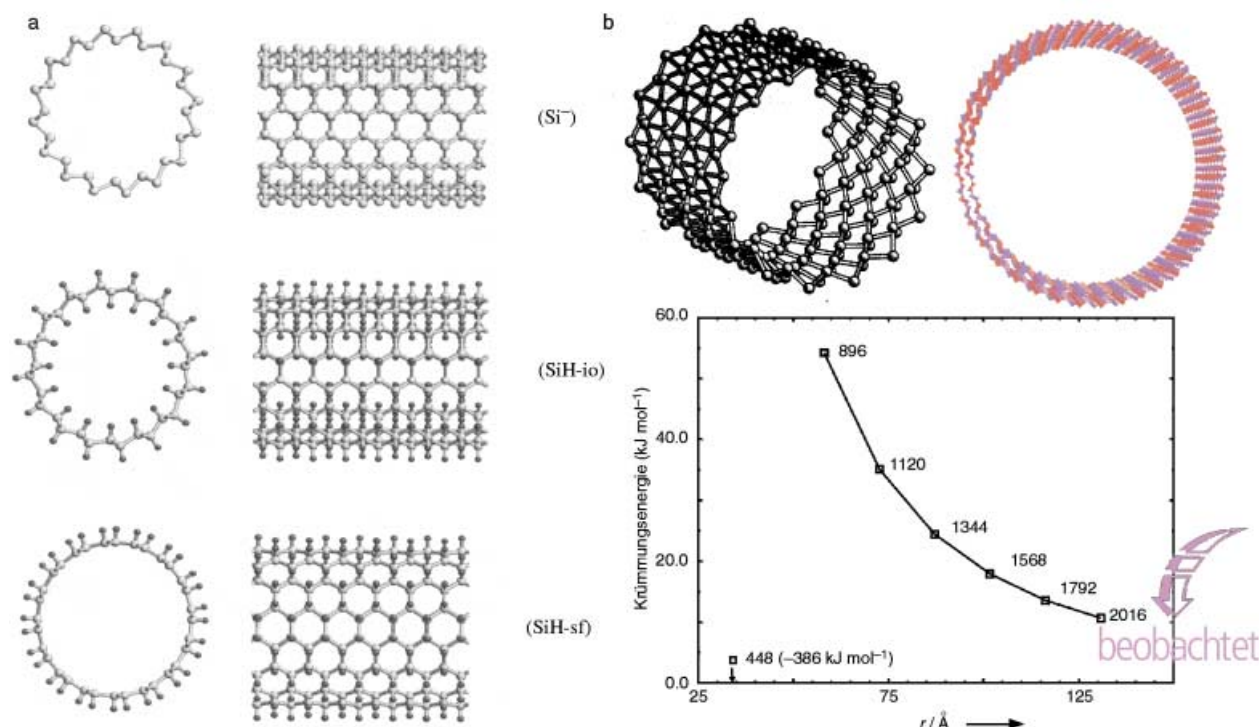


Abbildung 6. Vorhergesagte Strukturen für Nanoröhren von a) Siliciden und Silanen (Copyright© APS 2001)<sup>[100]</sup> und b) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Krümmungsenergien  $\Delta E_{\text{bend}}$  von Doppelschicht-Röhren aufgetragen gegen den Radius der Röhren und normiert auf die Energie eines ebenen Doppelschichtsystems (Elementarzellen-Inhalt V<sub>8</sub>O<sub>20</sub>);  $\Delta E_{\text{bend}} = E_{\text{Röhre}} / \text{Zahl der Zellen} - E_{\text{Schicht}} \cdot E_{\text{Röhre}}$  und  $E_{\text{Schicht}}$  wurden durch Gitterenergieminimierungen der entsprechenden Strukturen erhalten (Lit. 103). Für jeden Energiewert ist die Gesamtzahl der Atome in der Röhre angegeben.

Der Übersichtlichkeit halber werden im Folgenden alle anisotropen anorganischen Nanostrukturen, die keinen Hohlraum aufweisen, als Nanostäbe bezeichnet, auch wenn sie ursprünglich „Stab“, „Faser“, „Draht“ oder „Faden“ genannt wurden. Zunächst werden die wichtigsten Klassen anorganischer Nanostäbe, darunter Metalle, Halbleiter und Materialien auf Kohlenstoffbasis, und aktuelle, besonders beeindruckende Syntheserouten vorgestellt. Es folgt eine Diskussion neuerer Entwicklungen auf dem Gebiet oxidischer Nanostäbe und der präparativen Ansätze, die die Bildung eindimensionaler Morphologien bei den verschiedensten Oxiden steuern. Am Beispiel einer neuartigen Synthese von Molybdänoxid-Nanostäben wird schließlich die Leistungsfähigkeit der Solvothermalsynthese vorgestellt, die zur Zeit wohl eine der bequemsten Strategien zum Herstellen von Nanomaterialien ist.

### 3.1. Anorganische Nanostäbe, Fasern und Fäden

Die Mehrzahl der Arbeiten zu anorganischen Nanostäben befasst sich mit folgenden Themen: metallische Nanostäbe, Halbleiter-Nanostäbe, Nanostäbe auf Carbid- oder Nitridbasis, Kohlenstoff-Nanostäbe und oxidische Nanostäbe.

Unter den metallischen Nanostäben haben ausgeprägt anisotrope Edelmetall-Nanopartikel wegen ihres großen Anwendungspotentials in optischen, elektronischen und mechanischen Nanobaueinheiten Aufsehen erregt. Silber- und Selen-Nanostäbe können beispielsweise durch einfache und flexible Reaktionen in wässriger Lösung bei Raumtemperatur hergestellt werden:

- Lange, ausgedehnte Silber-Nanodrähte sind über einen photochemischen Prozess zugänglich. Der Schlüsselschritt ist hier die Behandlung einer AgBr-Emulsion mit einem Spezialentwickler auf Silbernitrat-Basis, und die photographische Prozessführung entscheidet über die Form der gebildeten Stäbe.<sup>[104]</sup>
- Je nach Reaktionsweg liefert die Reduktion vorgefertigter Metallsalzkeime durch Ascorbinsäure in Gegenwart eines Tensids entweder Nanostäbe oder Nanodrähte mit wohldefinierten Größenverhältnissen. Entscheidend für den Ausgang der Reaktion ist hierbei der pH-Wert der Reaktionslösung.<sup>[105]</sup>
- Eine unkonventionelle bioanorganische Synthese ist der Ausgangspunkt für die Bildung von Selen-Nanodrähten. Dabei wird Selenat durch das Protein Cytochrom  $c_3$  zu Selen reduziert.<sup>[106]</sup> Es gibt Hinweise darauf, dass die katalytische Funktion dieses Enzyms für die Synthese weiterer Nanopartikel unter reduzierenden Bedingungen genutzt werden kann.
- Unter Nutzung des Hohlraums von C-NTs wurde eine ganze Serie von Metall- und Halbleiter-Nanostäben unterschiedlicher Qualität hergestellt.<sup>[10, 107]</sup>

Sobald geeignete Nanopartikel zur Verfügung stehen, kann sich die Notwendigkeit ergeben, diese anzuordnen – ein Schritt, der für viele Anwendungen sogar essentiell ist. Vor kurzem wurde die Selbstorganisation von Gold-Nanostäben erfolgreich durchgeführt, was auf allgemein anwendbare Lösungen für diese Aufgabe hoffen lässt. Gold-Nanostäbe, die durch Fällungsreaktionen oder auf elektrochemischem

Wege zugänglich sind und ein Größenverhältnis von 4.6:1 aufweisen, bilden durch Selbstorganisation ein-, zwei- und dreidimensionale Strukturen. Letztere können sogar zu Übergittern aus Nanostäben erweitert werden.<sup>[108]</sup>

Der Herstellung von Halbleiter-Nanostäben wird derzeit viel Aufmerksamkeit gewidmet.<sup>[109]</sup> Hervorzuheben sind hier die Arbeiten der Gruppen um Lieber und Alivisatos, die durch die Ausarbeitung systematischer Synthesestrategien auch die gezielte Herstellung anderer Materialien erleichtert haben:

- Eine ganze Klasse von Nanodrähten wird durch lasergestütztes katalytisches Wachstum zugänglich: binäre III-V-Materialien (GaAs, GaP, ...), ternäre III-V-Materialien (GaAs/P, InAs/P), binäre II-VI-Verbindungen sowie binäre SiGe-Legierungen.<sup>[110]</sup> Die geeigneten Katalysatoren und Wachstumsbedingungen werden anhand von Gleichgewichts-Phasendiagrammen ermittelt. Auf diese Weise konnte der Durchmesser der Nanodrähte auf bis zu 3 nm verringert werden.
- In ebenso gezielter, präparativ jedoch vollkommen anderer Weise kann eine ganze Serie von CdSe-Nanokristallen unterschiedlichster Morphologie erzeugt werden: Die thermische Zersetzung metallorganischer Vorstufen in einer erhitzten Mischung aus Trioctylphosphinoxid und Hexylphosphonsäure ist hier der Schlüsselschritt. Die Teilchenform wird dabei durch das Verhältnis der beiden Additive bestimmt, die die relativen Wachstumsverhältnisse der verschiedenen Kristallflächen steuern.<sup>[111]</sup>

Als drittes bedeutendes Forschungsgebiet sind Nanostäbe auf Kohlenstoffbasis zu nennen. Unter ihnen zeichnen sich SiC-Nanostäbe durch ihre herausragenden mechanischen Eigenschaften aus, die sie für die Verstärkung von Kompositmaterialien sehr geeignet scheinen lassen. Wiederum wird der große Umfang möglicher Syntheseansätze und der erfolgreiche Übergang zu ausgerichteten Anordnungen anhand zweier Beispiele vorgestellt:

- Bereits ausgerichtete C-NTs reagieren mit SiO bei 1400 °C unter Bildung geordneter SiC-Nanostäbe, deren drahtartige Spitzen klar getrennt und ausgerichtet vorliegen. Diese Anordnungen weisen exzellente Feldemissionseigenschaften in Verbindung mit einer einzigartigen Kombination aus Elastizität und mechanischer Belastbarkeit auf.<sup>[112]</sup>
- Auch eine um 1000 K niedrigere Synthesetemperatur kann durchaus ausreichend sein, um  $\beta$ -SiC-Nanostäbe zu erzeugen: Eine von SiCl<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> und Na ausgehende Solvothermalsynthese liefert bei 400 °C das gewünschte Material mit einem Durchmesser von 10–40 nm und einer Länge von mehreren Mikrometern.<sup>[113]</sup>

### 3.2. Oxidische Nanostäbe

In einer künftigen Nanotechnologie sind oxidische Nanopartikel für die Entwicklung von Halbleitern, Supraleitern, Sensoren und vielen anderen Bauteilen unverzichtbar. Daher wird ein allgemeiner präparativer Zugang zu ihnen in großem Maßstab benötigt. Nicht zuletzt würde die Erzeugung eindimensionaler Nanostrukturen aus den vielen technisch

relevanten Oxidmaterialien die einzigartige Möglichkeit bieten, den Einfluss von Partikelgröße und -form auf kollektive magnetische und elektronische Eigenschaften grundlegend zu untersuchen.

Das wissenschaftliche Interesse an oxidischen Nanostäben wurde dadurch gesteigert, dass außergewöhnlich hohe kritische Stromdichten in Nanostab-Supraleiter-Kompositen wie  $\text{AgBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  mit eingeschlossenen  $\text{MgO}$ -Nanostäben nachgewiesen wurden.<sup>[114]</sup> Dies ist ein entscheidender Schritt hin zu einer breiten Anwendung der Supraleiter, da deren kritische Stromdichten bislang noch optimierungsbedürftig sind.

In Tabelle 1 sind ausgewählte Arbeiten zur Synthese von oxidischen Nanostäben zusammengefasst. Sie geben die generellen Trends auf diesem Gebiet wieder, aber auch die Herausforderungen, die noch zu bewältigen sind:

- Zunächst fällt die Mannigfaltigkeit der gewählten Synthesewege ins Auge. Für spezielle Zielverbindungen wurden viele erfolgreiche Strategien entwickelt, aber es gibt keine allgemeingültigen Richtlinien, die direkt zur Synthese bislang unbekannter Nanostäbe genutzt werden könnten.
- Eine Hilfe bei der Suche nach solchen Richtlinien ist sicherlich die eingehende Untersuchung der Mechanismen, die bei der Bildung eindimensionaler Strukturen eine Rolle spielen. Bislang finden sich nur in wenigen Publikationen Richtlinien und Erklärungen für die Bildungsweise von Nanostäben, deren zugrunde liegenden Prinzipien auf die Synthese neuer Stäbe übertragen werden können. Um die mühevollen Optimierungsarbeiten einsparen zu können, die vielen ausgezeichneten und eleganten Synthesen vorausgeht, müssen die mechanistischen Untersuchungen

stark ausgeweitet werden. Besonders fruchtbar sind hierbei Kooperationen mit benachbarten Forschungsgebieten wie Katalyse oder Biomineralisierung.

- Ungeachtet der Arbeit, die es noch zu leisten gilt, zeichnen sich bereits einige Synthesewege ab, die immer wieder erfolgreich zur Herstellung von Nanostäben beschrritten werden können: Gasphasenreaktionen, Solvothermalverfahren, templat- oder flüssigkristalldirigierte Synthesen, verschiedene Techniken auf der Basis von Lösungen sowie sonochemische Reaktionen werden häufig eingesetzt. Somit gibt es für die Planung einer neuen Synthese doch einige Ansatzpunkte, anhand derer eine Vororientierung möglich ist. Gerade im Fall von Oxiden erweisen sich Gasphasenreaktionen immer wieder als wirkungsvoll, was einerseits ein bewährter Syntheseweg ist, andererseits aber auch die Suche nach Synthese-Alternativen bei deutlich niedrigeren Temperaturen anregt.
- Obgleich in den letzten Jahren große Fortschritte bei der Überführung binärer Oxide in eindimensionale Nanostrukturen erzielt wurden, ist die Reihe dieser Verbindungen im Nanomaßstab noch längst nicht komplett. Selbst wenn dies gelänge, wäre das Gebiet noch nicht annähernd erschlossen, denn viele der faszinierenden Materialeigenschaften von Oxiden sind auf die ternären und höheren Oxide beschränkt, von denen erst wenige in Form von Nanostäben vorliegen. Gerade diese Morphologie erlaubt aber eine besonders eingehende Untersuchung der Veränderungen, die die Eigenschaften der Oxide bei der Überführung in den Nanomaßstab erfahren.

Drei neuere Arbeiten mögen schließlich zeigen, wie die vorgestellten Synthesewege ebenso elegant wie effektiv zur Herstellung oxidischer Nanostäbe genutzt werden.<sup>[115]</sup> Solvo-

Tabelle 1. Verfahren zur Herstellung oxidischer Nanostäbe (seit 1995).

Oxid	Syntheseverfahren	Lit.	Oxid	Syntheseverfahren	Lit.
$\text{BaCrO}_4$	Vereinigung von inversen Micellen und Mikroemulsionstropfen	[122]	$\text{MnO}_2$	Templatsynthese mit Aluminiumoxid-Membranen	[127]
$\text{BaSO}_4$	Fällung aus wässrigen Lösungen in Gegenwart von Polymeren	[123]	$\text{MnO}_2$	Hydrothermalsynthese	[142]
$\text{BaWO}_4$	Templatsynthese mit inversen Micellen	[124]	$\text{MoO}_2$	Templatsynthese mit C-NTs	[65]
$\text{CdO}$	Verdampfen von Metalloxidpulvern bei hohen Temperaturen	[125]	$\text{MoO}_3$	Templatdirigierte Reaktion von Molybdänsäure und anschließendes Auswaschen	[143]
$\text{CdWO}_4$	Hydrothermal aus $\text{CdCl}_2$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4$	[126]	$\text{MoO}_3$	Templatsynthese mit C-NTs	[65]
$\text{Co}_3\text{O}_4$	Templatsynthese mit Aluminiumoxid-Membranen	[127]	$\text{PbTiO}_3$	Sol-Gel-Elektrophorese, Abscheidung in Polycarbonat-Membran	[144]
$\text{CuO}$	Reaktion von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaOH}$ mit PEG 400 bei Raumtemperatur	[128]	$\text{RuO}_2$	Templatsynthese mit C-NTs	[65]
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Verwenden dünner Filme	[129]	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	Mikroemulsionsmethode im System AOT-Wasser-Toluol <sup>[a]</sup>	[145]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Ultraschallbehandlung einer wässrigen Eisen(II)-acetat-Lösung in Gegenwart von $\beta$ -Cyclodextrin	[130]	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	Mikroemulsionsmethode im System AOT-Wasser-Toluol <sup>[a]</sup>	[145]
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	Bogenentladung ( $\text{GaN}$ -Pulver in $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Atmosphäre)	[131]	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	Templatsynthese mit C-NTs	[65]
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	Gasphasenreaktion von $\text{Ga}$ und $\text{O}_2$ bei $780^\circ\text{C}$	[132]	$\text{SnO}_2$	Tempern von Produkten aus inversen Mikroemulsionen	[146]
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	Verdampfen von Gallium bei $300^\circ\text{C}$	[133]	$\text{SnO}_2$	Verdampfen von Metalloxidpulvern bei hohen Temperaturen	[125]
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	Bogenentladung ( $\text{GaN}$ , Graphit, Nickelpulver)	[134]	$\text{SiO}_2$	Helicale mesostrukturierte Röhren durch Tensid-Template	[147]
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	Bogenentladung ( $\text{GaN}$ -Pulver in Gegenwart von $\text{Ni}$ und $\text{Co}$ )	[135]	$\text{TiO}_2$	Sol-Gel-Templatsynthese mit Aluminiumoxid-Membranen	[148]
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	Erhitzen von $\text{Ga}$ mit $\text{SiO}_2$ -Pulver und einem $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator	[136]	$\text{V}_2\text{O}_5$	Vanadumpentoxid-Gele	[149]
$\text{GeO}_2$	Oxidation von $\text{Ge}$ , gesteuert durch C-NTs	[137]	$\text{V}_2\text{O}_5$	Templatsynthese mit C-NTs	[65]
$\text{In}_2\text{O}_3$	Verdampfen von Metalloxidpulvern bei hohen Temperaturen	[125]	$\text{WO}_3$	Templatsynthese mit C-NTs	[65]
$\text{In}_2\text{O}_3$	Wachstum aus $\text{Au}$ -Tröpfchen	[138]	YBCO	Lasergesteuertes Verdampfen von supraleitendem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	[150]
$\text{IrO}_2$	Templatsynthese mit C-NTs	[65]	$\text{ZnO}$	Gasphasenreaktion von $\text{Zn}$ und $\text{H}_2\text{O}$	[151]
$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Calcinieren von $\text{KF}$ und $\text{TiO}_2$	[139]	$\text{ZnO}$	Verdampfen von Metalloxidpulvern bei hohen Temperaturen	[125]
$\text{MgO}$	Gasphasenabscheidung mit in situ generiertem $\text{Mg}$ -Dampf	[114]	$\text{ZnO}$	Katalysiertes epitaktisches Kristallwachstum	[152]
$\text{MgO}$	Erhitzen von $\text{MgCl}_2$ bei $750^\circ\text{C}$ in $\text{Ar}/\text{H}_2$ -Atmosphäre <sup>[b]</sup>	[140]	$\text{ZnO}$	Selbstorganisation von Nanopartikeln	[153]
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Solvothermal aus $\text{Mg}$ , $\text{H}_2\text{O}$ und Ethylendiamin	[141]			

[a] AOT = Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat. [b] Als Sauerstoffquelle wird das Quarz der Syntheseapparatur angegeben.

thermalreaktionen werden im nächsten Abschnitt eingehend diskutiert.

Verdampfen von Metalloxiden bei hohen Temperaturen: Dieses verblüffend einfache Verfahren geht von kommerziell erhältlichem Zink-, Zinn-, Indium- oder Galliumoxid aus, das in ein Korundrohr eingebracht und in einem Röhrenofen erhitzt wird.<sup>[125]</sup> Die Verdampfungstemperatur wird an den Schmelzpunkt des Oxids angepasst. Diese Behandlung genügt, um lange, bandartig ausgedehnte Oxid-Nanostäbe (Nanogürtel) abzuschneiden, die sich drahtartig auf bis zu mehrere Millimeter Länge ausdehnen.

Templatdirigierte Synthese unter Verwendung von inversen Micellen und Mikroemulsionen: Nanostäbe aus monodispersen Oxidmaterialien wie  $\text{BaWO}_4$  sind mit diesem Verfahren zugänglich.<sup>[124]</sup> Zusätzlich hat diese Synthesemethode den Vorteil, dass das Problem der Ausrichtung von Nanopartikeln gleich während der Synthese gelöst werden kann, da die Partikel unmittelbar Seite an Seite gebildet werden. Nanostab-Überstrukturen von  $\text{BaWO}_4$  sind darüber hinaus auch durch die Langmuir-Blodgett-Technik zugänglich.

Sonochemische Behandlung wässriger Lösungen: Ultraschalleinwirkung auf  $\beta$ -Cyclodextrin enthaltende wässrige Lösungen von Eisen(II)-acetat ist bereits ausreichend, um Magnetit-Nanostäbe zu erhalten.  $\beta$ -Cyclodextrin wirkt hierbei als Größen-Stabilisator. Nach einer dreistündigen Exposition ist die Ausgangsverbindung quantitativ in Nanostäbe überführt.<sup>[130]</sup>

### 3.3. Solvothermalsynthese von Molybdänoxid-Nanostäben: eine Fallstudie

Die Solvothermalsynthese ist eine der leistungsfähigsten Synthesemethoden, die in der Nanochemie zur Anwendung gelangen. Besonders solvothermale Reaktionen unter überkritischen Bedingungen verlaufen oft unerwartet und ermöglichen damit die Herstellung nanoskopischer Morphologien, die auf klassischen Wegen nicht zugänglich sind.

Die Reaktionsparameter, die in einer Solvothermalsynthese gewählt, kombiniert und optimiert werden können, sind zahlreich: Die Reaktionstemperatur kann zwischen der Raumtemperatur und mehreren  $100^\circ\text{C}$  liegen, der pH-Wert des Systems hat oftmals entscheidenden Einfluss auf den Ausgang der Reaktion, und es kann auf eine unerschöpfliche Auswahl an Lösungsmitteln, Templaten oder anderen Additiven, Autoklavengrößen etc. zurückgegriffen werden.<sup>[116]</sup> Zwar bietet sich zum schnellen Screening dieser Parameter die kombinatorische Synthese an, doch wenn der Durchbruch dort im kleinen Maßstab gelungen ist, bleibt stets noch die Aufgabe der Maßstabsvergrößerung, die nicht immer schnell gelingt.

Ist jedoch erst einmal ein Standardverfahren für die solvothermale Herstellung von Nanopartikeln ausgearbeitet worden, so zeichnet es sich meist durch hohe Effizienz aus (nahezu 100-proz. Umsetzung der Ausgangsverbindungen) sowie durch Zeitersparnis und experimentelle Einfachheit, wie im Fall der kostengünstigen Herstellung von  $\text{VO}_x$ -NTs (siehe Abschnitt 2.1).<sup>[36]</sup>

#### 3.3.1. $\alpha\text{-MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - und $\text{MoO}_3$ -Nanostäbe: templatdirigierte und templatfreie Synthese

Anhand der Solvothermalsynthese von  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -<sup>[143]</sup> und  $\text{MoO}_3$ -Nanostäben<sup>[117]</sup> können die methodischen Unterschiede zwischen templatdirigierter und templatfreier Synthese besonders anschaulich demonstriert werden – zwei prinzipiell verschiedene Vorgehensweisen, die aber gleichermaßen effizient sind.

Im Allgemeinen ist es vorteilhaft, von einer Ausgangsverbindung mit Schichtstruktur auszugehen, wenn man Nanopartikel einer definierten anisotropen Morphologie herstellen möchte. Dies gilt insbesondere für templatdirigierte Synthesen. Deshalb gehen die beiden im Folgenden vorgestellten Synthesemethoden von der gleichen Ausgangsverbindung aus: gelbe Molybdänsäure,  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Diese Vorstufe hat mehrere entscheidende Vorteile: sie ist preisgünstig, schnell in großem Maßstab herstellbar sowie luft- und feuchtigkeitsstabil, was ihre Handhabung erheblich erleichtert. Ihre Schichtstruktur ermöglicht eine direkte Einlagerung von Templatmolekülen wie neutralen primären Aminen mit langen Alkylresten. Die gelbe Molybdänsäure besteht aus  $[\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]$ -Oktaedern, die zu unendlich langen Schichten verknüpft sind, zwischen denen Wassermoleküle eingelagert sind.<sup>[118]</sup> Die Wassermoleküle können auf zwei Arten gebunden sein und lassen sich durch eine zweistufige topotaktische Reaktion entfernen.<sup>[119]</sup> Diese Reaktionssequenz wird aber weder bei der Bildung von  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Nanostäben durchlaufen, noch tritt sie bei der templatfreien Synthese auf, die zu  $\text{MoO}_3$ -Nanostäben führt. Wie aber verlaufen nun diese Reaktionen?

#### 3.3.2. Templatdirigierte Bildung von $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Nanostäben

Die Herstellung von  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Nanostäben erfolgt im Wesentlichen in zwei Stufen. In der ersten Stufe werden Amine in  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  unter Bildung eines lamellaren Kompositmaterials eingelagert. Dieses Intermediat wird anschließend mit  $\text{HNO}_3$  behandelt, wodurch das Amin wieder aus dem Kompositmaterial entfernt wird, sodass letztlich die Ausgangsverbindung quantitativ in templatfreie  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Nanofasern überführt wird.

In der ersten Stufe werden zunächst das Amin und destilliertes Wasser zugesetzt. Anschließend lässt man die Mischung bei Raumtemperatur mindestens 48 h altern. Die folgende hydrothermale Behandlung ist bemerkenswert unempfindlich gegenüber zeitlichen Schwankungen, und die Temperatur kann zwischen  $100$  und  $120^\circ\text{C}$  liegen: Unabhängig von der Reaktionszeit (zwischen 1 und 14 Tagen) wird stets das lamellare Intermediat gebildet. Bei höherer Reaktionstemperatur muss der Reaktionszeit aber mehr Beachtung geschenkt werden, denn oberhalb einer Temperatur von  $180^\circ\text{C}$  kommt der gesamte Einlagerungsprozess zum Stillstand. Insgesamt können also die Reaktionsparameter der ersten Synthesestufe stark variiert werden. Das gebildete Intermediat hat z.B. für Dodecylamin als Templat die Summenformel  $(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N})_{0.5}\text{MoO}_{3.25}$ ; die Schichtabstände lie-

gen bei 2.8 nm (Abbildung 7a). Langkettige Alkylamine ( $C_nH_{2n+1}NH_2$  mit  $11 \leq n \leq 16$ ) sind im Allgemeinen gut als Template geeignet.

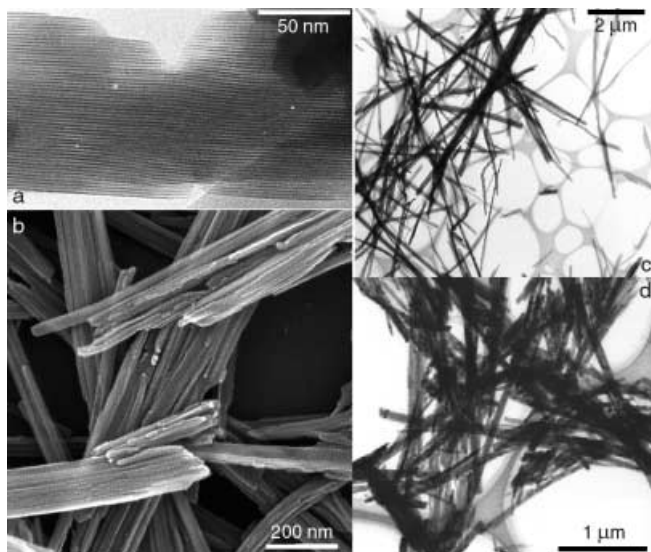


Abbildung 7. a) TEM-Aufnahme des geschichteten Molybdänoxid-Amin-Komposits, das Dodecylamin als Templat enthält. b) REM-Aufnahme von Bündeln der  $MoO_3 \cdot H_2O$ -Fasern. c) TEM-Aufnahme der  $MoO_3 \cdot H_2O$ -Bündel, die aus kleineren Fasern bestehen. d) TEM-Aufnahme der Molybdänoxid-Fasern nach dem mehrstündigen Erhitzen in Luft auf 400 °C.

In der zweiten Stufe wird das Templat unter Bildung des Endprodukts entfernt, wozu zweitägiges Rühren bei Raumtemperatur mit 33-proz.  $HNO_3$  ausreichend ist. Auf den ersten Blick könnte man die Bildung eines mesoporösen Materials erwarten – doch stattdessen findet eine komplette Umwandlung der Morphologie statt: Ein zweidimensionales nanoskopisches Material, das lamellare Komposit, wird in ein eindimensionales faserförmiges Material umgewandelt. Die resultierenden  $MoO_3 \cdot H_2O$ -Fasern sind etwa 5 µm lang und haben einen Durchmesser von etwa 140 nm (Abbildung 7c). REM-Aufnahmen zeigen eine interessante morphologische Besonderheit dieser Fasern: Sie sind in Wirklichkeit Bündel aus kleinen, agglomerierten Fäden, deren Durchmesser zwischen 20 und 50 nm liegt (Abbildung 7b).

Diese fadenförmige Gestalt im Nanomaßstab hat die Oberflächenexposition von vielen Atomen zur Folge, und dieses Phänomen lässt die Nanostäbe zu geeigneten Kandidaten für die Entwicklung neuer Katalysatoren werden. In der Tat sind Molybdänoxide wichtige und effektive Katalysatoren für die Oxidation von Methan und Alkohol.<sup>[120]</sup> Die Fasern bleiben selbst nach thermischer Behandlung bei 400 °C formstabil, obwohl sie unter Verlust von Wasser  $MoO_3$  bilden (Abbildung 7d). Für die Herstellung großer Mengen von  $MoO_3$ -Nanostäben wird jedoch ein wesentlich einfacheres und eleganteres Verfahren eingesetzt.

### 3.3.3. Templatfreie Bildung von $MoO_3$ -Nanostäben

Das Verfahren zur direkten Umwandlung von  $MoO_3 \cdot 2H_2O$  in  $MoO_3$ -Nanostäbe ist denkbar einfach: Die Aus-

gangsverbindung wird mit geringen Mengen eines Lösungsmittels, vorzugsweise eine Säure, im Autoklaven behandelt. Man erhält quantitativ fadenförmiges  $MoO_3$ . Der Fortgang der Reaktion kann sogar mit bloßem Auge verfolgt werden, denn die gelbe Molybdänsäure wird in ein blaues Nanostab-Material überführt. Zwei Vorteile zeichnen dieses Verfahren aus, die zunächst unvereinbar scheinen, hier aber gleichermaßen genutzt werden können: Obwohl die Reaktion recht unempfindlich gegenüber Schwankungen der Reaktionsparameter ist, kann dennoch durch geschickte Variation der Parameter die Morphologie der entstehenden Nanostäbe gesteuert werden. Was also genau geschieht hier mit der gelben Molybdänsäure?

Ein typisches Standardverfahren zur Herstellung von  $MoO_3$ -Nanostäben ist die Umsetzung von  $MoO_3 \cdot 2H_2O$  mit verdünntem Eisessig bei 180 °C für sieben Tage im Autoklaven. Nanostäbe mit einem Durchmesser von 100–150 nm und Längen im Mikrometerbereich (3–8 µm) werden quantitativ gebildet (Abbildung 8). Nach dem Auswaschen der Säure und dem Trocknen an Luft erhält man schließlich das reine Endprodukt.

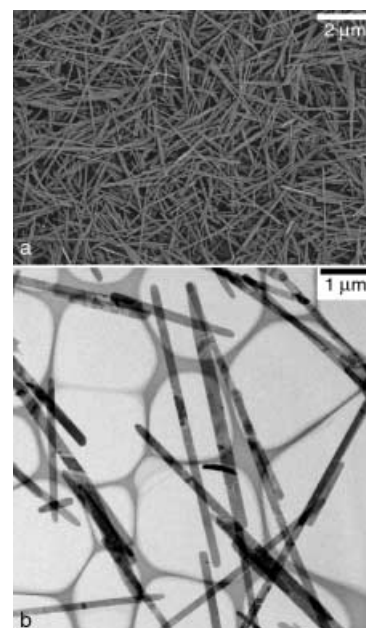


Abbildung 8. a) REM-Aufnahme und b) TEM-Aufnahme von  $MoO_3$ -Fasern nach der hydrothermalen Reaktion in Essigsäure (7 Tage).

Die Reaktionsparameter Zeit und Temperatur können relativ frei gewählt werden. Anhand systematischer Untersuchungen wurden die Mindestanforderungen zur Bildung von Nanostäben bestimmt: Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C wird fast kein Produkt gebildet, da das Edukt nahezu vollständig gelöst vorliegt. Ein Auflösen der gelben Molybdänsäure ohne Bildung von Produkten wird ebenfalls beobachtet, wenn die Temperatur bei 180 °C gehalten, die Reaktionszeit jedoch auf einen Tag reduziert wird. Daher sind zum Einsetzen der Reaktion Temperaturen um 90 °C und eine Reaktionsdauer von mindestens zwei bis drei Tagen notwen-



dig. Abbildung 9 zeigt die Veränderung der Morphologie von dünnen zu dicken Nanostäben, welche mit einer schrittweisen Erhöhung der Reaktionstemperatur einhergeht. Es besteht somit die Möglichkeit, unterhalb von 180 °C den Parameter Temperatur zur Morphologie-Einstellung zu nutzen.

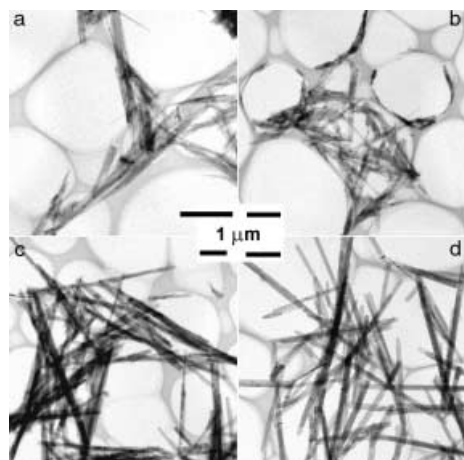


Abbildung 9. TEM-Aufnahmen von MoO<sub>3</sub>-Nanostäben nach hydrothermaler Reaktion in Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen (3 Tage): a) 90 °C, b) 120 °C, c) 150 °C, d) 180 °C.

Diese Beobachtungen sind insbesondere für das mechanistische Verständnis der Reaktion bedeutsam: Das vollständige Auflösen der Ausgangsverbindung, das der Bildung von Nanostäben vorangeht, kann nicht in einer topotaktischen Reaktion erfolgen. Damit gibt es auch keinen direkten Zusammenhang zwischen dem Erfolg der Solvothermalsynthese und der Notwendigkeit eines schichtförmig vorstrukturierten Edukts. Dieses Resultat lässt hoffen, dass noch viele anisotrope Morphologien unabhängig von der Struktur der Ausgangsverbindungen auf solvothermale Wege unmittelbar zugänglich sind. Genaue mechanistische Untersuchungen, die diesen Reaktionsweg beleuchten und allgemein gangbar machen sollen, sind Gegenstand unserer derzeitigen Forschungsaktivitäten.

Ein noch weitaus wirkungsvollerer Steuerungsparameter bei der Herstellung von Nanostäben verschiedener Durchmesser ist der pH-Wert der Reaktionsmischung. Durch die Wahl des sauren Lösungsmittels können Molybdänoxid-Nanostäbe unterschiedlicher Größen, angefangen vom µm-Bereich bis zu 100 nm, gezielt hergestellt werden. Abbildung 10 zeigt diese Abstufung in Abhängigkeit von der gewählten Säure. Diese Steuerung der Reaktion ist im Hinblick auf das Materialdesign für spezifische technische Anwendungen von Nutzen, und durch die Kombination mit entsprechenden Reaktionstemperaturen können bereits zwei steuernde Rahmenbedingungen genutzt werden.

Zur Erlangung des dringend notwendigen mechanistischen Verständnisses solcher Solvothermalsynthesen sind die vorliegenden MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O-Lösungsmittel-Systeme aus zwei Gründen geradezu prädestiniert: Einerseits sind sie auf wenige, wesentliche Komponenten reduziert, andererseits

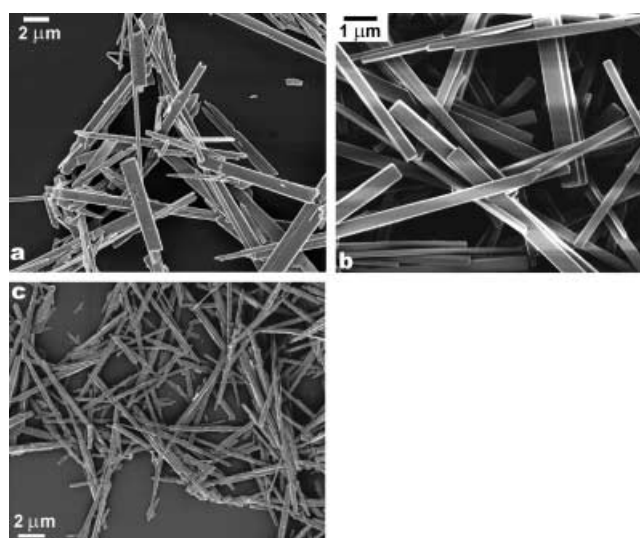


Abbildung 10. REM-Aufnahmen von MoO<sub>3</sub>-Nanostäben, die den Effekt von Säurezugabe zeigen: a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; b) HCl; c) Salicylsäure.

liefern sie ausgeprägte, charakteristische Morphologien in nahezu 100 % Ausbeute ohne Beeinträchtigung durch Partikelagglomerationen oder Nebenprodukte. Der Zusammenhang zwischen Morphologie und Reaktionsparametern kann daher ebenso schnell wie eindeutig bestimmt werden. Die Synthese von MoO<sub>3</sub>-Nanostäben auf templatfreiem Wege verläuft stets mit minimalem experimentellem Aufwand, jedoch mit großer Robustheit gegenüber Parameterschwankungen und in hohen Ausbeuten. Dieses Verfahren bietet daher die idealen Voraussetzungen für die Synthese nanoskopischer Materialien im industriellen Maßstab.

### 3.4. Allgemeine Trends bei der Synthese von Nanoröhren und Nanostäben

„Die Kunst zu treffen, ohne zu zielen“ ist oft in der Chemie entscheidend für Erfolg oder Misserfolg einer Synthese. Die „Treffer“ jedoch sind nur selten rein zufällig – was als präparativer Glücksfall erscheint, ist oft das Ergebnis tiefen chemischen Wissens, gepaart mit der naiven Neugier und der Phantasie, die Chemiker abseits der streng deduktiven Pfade überraschende Entdeckungen erleben lassen. Die chemische Synthese fordert oft das Glück heraus, und dies gilt ganz besonders für die Erschließung der nanoskopischen Größenskala. Auch Quasikristalle und Fullerene hätten schon lange vor den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts entdeckt werden können, doch wurden sie, im Schatten anderer wissenschaftlicher Entwicklungen stehend, schlichtweg übersehen. Einige allgemeine Entwicklungen zeichnen sich jedoch bereits auf dem Gebiet des Designs von Nanoröhren und Nanostäben ab:

- Wachstum aus nanoskopischen Katalysatortropfen, wie es für C-NTs und Halbleiter-Nanostäbe bereits realisiert wurde
- Kondensation oder Polymerisation innerhalb oder außerhalb nanotubularer Strukturen

- Aufrollen geschichteter Materialien – entweder direkt aus den Ausgangsverbindungen heraus oder auf dem Weg über lamellare Intermediate
- Bildung von Nanoröhren durch Ionenaustausch in nanoröhrenförmigen oder lamellaren Materialien – Kationen gegen  $H^+$  – mit einer Verdichtung der Morphologie als Folgeerscheinung
- Stapelung von Tori, die entweder freistehend oder unter Zuhilfenahme von Nanoröhren oder -stäben erfolgen kann
- Modellierung durch tensidhaltige Templatlösungen oder Flüssigkristallstrukturen – mit oder ohne äußere Felder
- Ultraschallbehandlung in geeigneten Medien (im Zuge einer überraschenden Reaktion führt eine Säurebehandlung einwandiger C-NTs unter Ultraschall zur Bildung von Kohlenstoff-Ringen und -Tori<sup>[121]</sup>)

Die wirkungsvollste allgemeine Vorgehensweise wäre natürlich ein Wachstumsprozess, der durch die Oberfläche gesteuert wird. Doch ist es hierfür notwendig, ausgewählt bedeckte Oberflächen gezielt herzustellen. Ein solcher Ansatz würde weit über das Gebiet der Biomineralisation hinausgehen, da er nicht auf die Verwendung von „Biomolekülen“ beschränkt wäre. Die gemeinsame Arbeit an diesen grundlegenden Problemen des Materialdesigns, der Katalyse, der Biomineralisation und der Nanoelektronik kann den interdisziplinären Austausch verstärken und bietet die einmalige Möglichkeit, konventionelle, mehr oder minder willkürlich gezogene Grenzen zwischen Forschungsgebieten zu überwinden.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Obwohl die vorliegende Übersicht als Schwerpunkt oxidische Systeme behandelt, verdeutlicht sie sowohl den enormen Erkenntnisgewinn, der in den letzten zehn Jahren auf dem gesamten Gebiet der anisotropen nanoskopischen Materialien gemacht wurde, als auch das große Potential dieser Materialien für eine künftige Nanotechnologie. Die Entdeckung der C-NTs im Jahre 1991 hat in der Tat ein vitales und immer noch steigendes Interesse an Nanoröhren und Nanostäben hervorgerufen, das sich sowohl auf die anwendungsorientierte Industrie als auch auf die Grundlagenforschung erstreckt. Obwohl die C-NTs noch immer das am besten untersuchte Nanomaterial sind, insbesondere im Hinblick auf mögliche Anwendungen, führt die weltweite Suche bei anderen Substanzen zu einem steten Anwachsen dieser Strukturfamilie. Diese zunehmende Vielfalt beruht dabei nicht nur auf der Erweiterung der Suche auf andere Systeme, sondern auch auf der gekonnten Anwendung verschiedenster Synthesemethoden. Besonders wichtig sind „Chimie-douce“-Synthesen, die Sol-Gel-Reaktionen nutzen und oft organische Moleküle als strukturdirektierende Template verwenden. Mit solchen Synthesen werden z.B. Nanoröhren aus Vanadium- und Titanoxid sowie Fasern aus Molybdänoxid hergestellt. Dieses präparative Vorgehen zeichnet sich durch eine hohe Ausbeute und hohe Reinheit der Produkte aus. Eine weitere vielseitige Methode besteht in der Anwendung vorstrukturierter Materialien. Diese wirken auch als strukturdirektierende Template, aber der Begriff Templat bezeichnet hier nano-

oder auch nur mikrostrukturierte Materialien, während bei den „Chimie-douce“-Synthesen damit einzelne Moleküle gemeint sind. Die vorstrukturierten Template können selbst anisotrope Partikel sein, z.B. Nanoröhren oder Polymerfasern, die mit einem zweiten Material überzogen und anschließend entfernt werden. Alternativ kann das Templat eine poröse Substanz wie Aluminiumoxid sein, dessen Poren mit einem zweiten Material gefüllt werden. Nach dem Auflösen der Matrix bleiben Nanoröhren oder Nanostäbe zurück. Genau dieser Einfallsreichtum bezüglich neuer, trickreicher Synthesewege ist die Basis für die Entdeckung vieler weiterer neuer und nützlicher anisotroper Materialien.

Allerdings sind nicht nur die Synthesemöglichkeiten in den letzten Jahren entscheidend verbessert worden, sondern auch das analytische Instrumentarium, dessen Optimierung und breite Verfügbarkeit zu einer besseren Charakterisierung dieser Materialien beiträgt. So wären wohl ohne hochauflösende Elektronenmikroskopie manche der Nanoröhren der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen.

Die interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften von solch stark anisotropen Materialien wie Nanoröhren und Nanostäbe weichen oft erheblich von denen des entsprechenden kompakten Materials oder von denen isotroper Nanopartikel ab. Beispiele, wie diese Eigenschaften genutzt werden können, wurden aufgeführt. Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass dies erst der Anfang ist. Im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung von elektronischen, optischen und mechanischen Komponenten steigt der Bedarf an Materialien, die als solche Bauelemente in der Größenregion von wenigen Nanometern angewendet werden können. In Anbetracht dieser Perspektiven kann die Bedeutung von Nanoröhren und Nanostäben in der Nanotechnologie der Zukunft schwerlich überschätzt werden.

In einem noch weiter entwickelten Stadium der Technologie könnten maßgeschneiderte Nanopartikel als Trägermaterial molekulare Bausteine umfassen (molekular im ursprünglichen Wortsinn). Zur weiteren Optimierung der gegenwärtig genutzten Materialien ist die Nanotechnologie auf jeden Fall unabdingbar.

*Unsere Untersuchungen wurden großzügig von der ETH Zürich (TEMA-Projekt – Templated Materials), dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (MaNEP-Projekt – Materials with Novel Electronic Properties) und im Rahmen des nationalen Forschungsprogramms „Supramolecular Functional Materials“ unterstützt.*

Eingegangen am 13. Dezember 2001 [A506]

- [1] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2887; C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 29.
- [2] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1787; N. Grobert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47*, 768; P. M. Ajayan, O. Z. Zhou, *Top. Appl. Phys.* **2001**, *80*, 391.
- [3] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [4] S. Iijima, *Nature* **1993**, *363*, 603; D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazques, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605.

- [5] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, 287, 622; P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science* **2000**, 287, 1801.
- [6] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1995**, 269, 1550; W. A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* **1995**, 270, 1179; Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 2912.
- [7] H. J. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature* **1996**, 384, 147.
- [8] M. H. Devoret, H. J. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Gerlings, *Nature* **1997**, 386, 474.
- [9] P. Pocharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, W. A. de Heer, *Science* **1999**, 283, 1513.
- [10] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *Chem-PhysChem* **2001**, 2, 79.
- [11] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* **1997**, 386, 377.
- [12] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, A. Quintel, G. S. Duesberg, Y.-M. Choi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, I. Stepaneck, P. Bernier, *Appl. Phys. A* **2001**, 72, 129; C. Zandonella, *Nature* **2001**, 410, 734.
- [13] P. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J. B. Nagy, A. A. Lucas, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 85; A. Fonseca, E. A. Perpète, P. Galet, B. Champagne, J. B. Nagy, J. M. André, P. Lambin, A. A. Lucas, *J. Phys. B* **1996**, 25, 4915; V. Meunier, L. Henrad, P. Lambin, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 2591; G. Treboux, P. Lapstun, K. Silverbruck, *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 1871.
- [14] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, World Scientific, Singapur, **1998**; T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, *Nature* **1996**, 382, 54.
- [15] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* **1996**, 381, 678.
- [16] W. Han, Y. Bando, K. Kurahima, T. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 3085; D. Goldberg, W. Han, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurahima, T. Sato, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 2364; E. Bengu, L. D. Marks, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 2385.
- [17] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, K. R. Harikumar, J.-P. Zhang, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 300, 473.
- [18] W. Tremel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2175; R. Tenne, A. K. Zettl, *Top. Appl. Phys.* **2001**, 80, 81; R. Nesper, G. Patzke, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2001**, 49, 886; R. Tenne, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, 50, 269.
- [19] Y. Rosenfeld Hachon, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloan, J. L. Hutchison, *Nature* **1998**, 395, 336.
- [20] Y. Li, J. Wang, Z. Deng, Y. Wu, X. Sun, D. Yu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9904.
- [21] C. J. Brumlik, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3174; C. R. Martin, M. Nishizawa, K. Jirage, M. Kang, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1925; S. B. Lee, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3236.
- [22] J. Bao, C. Tie, Z. Xu, Q. Zhou, D. Shen, Q. Ma, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1631.
- [23] B. Mayers, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 279.
- [24] Die in diesem Beitrag gezeigten transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Abbildungen wurden mit einem CM30-TEM-Gerät (Philips, Eindhoven, Beschleunigungsspannung 300 kV, Punktauflösung 0.2 nm) aufgenommen. Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde mit einem LEO-1530-Gemini-Gerät durchgeführt. Um Aufladungen der unbedampften Proben zu vermeiden, wurde es bei einer niedrigen Beschleunigungsspannung (1 kV) betrieben. Die REM-Aufnahme in Abbildung 7b wurde von Dr. Martin Müller (ETH Zürich) mit einem Hitachi-S-900-Mikroskop angefertigt.
- [25] G. Heurung, R. Gruhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 101.
- [26] W. B. Hu, Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, B. H. Chang, M. Terrones, N. Grobert, H. Terrones, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Appl. Phys. A* **2000**, 70, 231.
- [27] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, S.-E. Lundquist, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4395.
- [28] G. A. Kakos, T. W. Turney, T. B. Williams, *J. Solid State Chem.* **1994**, 108, 102.
- [29] R. Lauterbach, W. Schnick, *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 3793.
- [30] J. Hu, B. Deng, Q. Lu, K. Tang, R. Jiang, Y. Qian, G. Zhou, H. Cheng, *Chem. Commun.* **2000**, 715.
- [31] E. Makovicky, B. G. Hyde, *Struct. Bonding (Berlin, Ger.)* **1981**, 46, 101.
- [32] P. Millet, J. Y. Henry, F. Mila, J. Galy, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 676.
- [33] M. Remskar, A. Mrzel, Z. Skraba, A. Jesih, M. Ceh, J. Demšar, P. Stadelmann, F. Levy, D. Mihailovic, *Science* **2001**, 292, 479.
- [34] P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, *Nature* **1995**, 375, 564.
- [35] R. Nesper, M. E. Spahr, M. Niederberger, P. Bitterli, Int. Patent Appl. PCT/CH97/00470, **1997**; M. E. Spahr, P. Bitterli, R. Nesper, M. Müller, F. Krumeich, H.-U. Nissen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1263; F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8324; H.-J. Muhr, F. Krumeich, U. P. Schönholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L. J. Gauckler, R. Nesper, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 231.
- [36] R. Nesper, H.-J. Muhr, M. Niederberger, Int. Patent Appl. PCT/CH00/00570, **2000**; M. Niederberger, H.-J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Günther, R. Nesper, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1995.
- [37] M. Niederberger, Dissertation Nr. 13971, ETH, Zürich, **2000**.
- [38] F. Bieri, F. Krumeich, H.-J. Muhr, R. Nesper, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 3015.
- [39] F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2208.
- [40] X. Wang, L. Liu, R. Bontchev, A. J. Jacobson, *Chem. Commun.* **1998**, 1009.
- [41] M. Wörle, J. de Onate, H.-J. Muhr, F. Bieri, R. Nesper, *Chimia* **1999**, 53, 336; M. Wörle, F. Krumeich, H.-J. Muhr, F. Bieri, R. Nesper, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [42] F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, M. Reinoso, R. Nesper, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2000**, 581, 393.
- [43] J. M. Reinoso, H.-J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, R. Nesper, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 1724.
- [44] M. E. Spahr, P. Stoschitzki-Bitterli, R. Nesper, O. Haas, P. Novák, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 2780; S. Nordlinder, K. Edström, T. Gustafsson, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4, A129; A. Doble, K. Ngala, S. Yang, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4382.
- [45] M. E. Spahr, Dissertation Nr. 12281, ETH, Zürich, **1997**.
- [46] K. S. Pillai, F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, R. Nesper, *Solid State Ionics* **2001**, 141–142, 185.
- [47] P. Hoyer, *Langmuir* **1996**, 12, 1411.
- [48] H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, H. Hirahima, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2971; M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 167; S. M. Liu, L. M. Gan, L. H. Liu, W. D. Zhang, H. C. Zeng, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1391.
- [49] S. Kobayashi, K. Hanabusa, N. Hamasaki, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1523.
- [50] R. A. Caruso, J. H. Schattka, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1577.
- [51] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* **2001**, 16, 3331.
- [52] T. Kasuga, M. Hiramutsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* **1998**, 14, 3160; T. Kasuga, M. Hiramutsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1307.
- [53] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L. M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 3702.
- [54] K. S. Pillai, F. Krumeich, R. Nesper, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [55] E. Müller, F. Krumeich, *Ultramicroscopy* **2000**, 84, 143.
- [56] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1995**.
- [57] K. Yada, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1971**, 27, 659.
- [58] H.-P. Lin, C.-Y. Mou, S.-B. Liu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 103.
- [59] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [60] Z. L. Wang, R. P. Gao, J. L. Gole, J. D. Stout, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1938.
- [61] J. H. Jung, Y. Ono, S. Shinkai, *Langmuir* **2000**, 16, 1643.
- [62] C. Hippe, M. Wark, E. Lork, G. Schulz-Ekloff, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 31, 235.
- [63] R. A. Caruso, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3272.

- [64] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogl, L. Baumallick, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 604.
- [65] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2115.
- [66] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.* **1997**, 1581.
- [67] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmidt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. C. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [68] L. Pu, X. Bao, J. Zou, D. Feng, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1490.
- [69] J. C. Hulthén, C. R. Martin, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1075.
- [70] B. Cheng, E. T. Samulski, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2901.
- [71] B. A. Hernandez, K.-S. Chang, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 480.
- [72] B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 857.
- [73] A. Birner, R. B. Wehrspohn, U. M. Gösele, K. Busch, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 377.
- [74] L.-C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, S. Iijima, *Nature* **2000**, *408*, 50.
- [75] L. Dai, A. W. H. Mau, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 899; G. Gu, G. Philipp, X. Wu, M. Burghard, A. M. Bittner, S. Roth, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 295.
- [76] L. C. Otero-Díaz, R. Withers, A. Gómez-Herrero, T. R. Welberry, S. Schmid, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 274; A. Gómez-Herrero, A. R. Landa-Cánovas, S. Hansen, L. C. Otero-Díaz, *Micron* **2000**, *31*, 587.
- [77] D. Bernaerts, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, *J. Cryst. Growth* **1997**, *172*, 433; D. Bernaerts, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 1807.
- [78] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **1992**, *360*, 444.
- [79] R. Tenne, M. Homyonfer, Y. Feldman, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3225; A. Rothschild, G. L. Frey, M. Homyonfer, R. Tenne, M. Rappaport, *Mater. Res. Innovations* **1999**, *3*, 145; A. Rothschild, J. Sloan, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5169; A. Rothschild, R. Popovitz-Biro, O. Lourie, R. Tenne, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8976; Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, N. Grobert, B. H. Chang, M. Terrones, H. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1190.
- [80] M. Remškar, Z. Škraba, M. Regula, C. Ballif, R. Sanjinés, F. Lévy, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 246.
- [81] Y. D. Li, X. L. Li, R. R. He, J. Zhu, Z. X. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1411.
- [82] A. Rothschild, S. R. Cohen, R. Tenne, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 5169.
- [83] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, *Science* **1995**, *267*, 222.
- [84] M. Remškar, Z. Škraba, F. Cléton, R. Sanjinés, F. Lévy, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 351; M. Zelinski, P. K. Dorhout, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 734; W. K. Hsu, B. H. Chang, Y. Q. Zhu, W. Q. Han, H. Terrones, M. Terrones, N. Grobert, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10155; M. Nath, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 283.
- [85] Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, M. Terrones, S. Firth, N. Grobert, R. J. H. Clark, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Commun.* **2001**, 121.
- [86] M. Nath, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4841.
- [87] M. Nath, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **2001**, 2236.
- [88] R. L. D. Whitby, W. K. Hsu, C. B. Boothroyd, P. K. Fearon, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 620.
- [89] Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Commun.* **2001**, 2184.
- [90] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, T. Frauenheim, *Solid State Commun.* **2000**, *115*, 635.
- [91] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, T. Frauenheim, *Solid State Commun.* **2000**, *114*, 245; G. Seifert, T. Köhler, R. Tenne, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2497.
- [92] L. Rapoport, Y. Feldman, M. Homyonfer, H. Cohen, J. Sloan, J. L. Hutchison, R. Tenne, *Wear* **1999**, *229*, 975; M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, *Nature* **2000**, *407*, 164; C. Drummond, N. Alcantar, J. Israelachvili, R. Tenne, Y. Golan, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 348.
- [93] J. Chen, N. Kuriyama, H. Yuan, H. T. Takeshita, T. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11813.
- [94] J. A. Hollingsworth, D. M. Poojary, A. Clearfield, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3562.
- [95] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, F. L. Deepak, N. A. Gunari, M. Nath, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1853.
- [96] M. Cote, M. L. Cohen, D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, R4277.
- [97] E. Leontidis, T. Kyprianidou-Leonidou, F. Krumeich, W. Caseri, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [98] S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, J. Elsener, D. Porezag, T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 7788.
- [99] G. Seifert, T. Frauenheim, *J. Korean Phys. Soc.* **2000**, *37*, 89.
- [100] G. Seifert, T. Köhler, K. U. Urbassek, E. Hernández, T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 193409.
- [101] G. Seifert, T. Köhler, Z. Hajnal, T. Frauenheim, *Solid State Commun.* **2001**, *119*, 653.
- [102] D. Wichmann, K. Jug, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10087.
- [103] M. Brändle, R. Nesper, unveröffentlichte Ergebnisse. Die Gitterenergieoptimierungen von gekrümmten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Doppelschicht-Röhren (Raumgruppe *P4/mmm*) und eines ebenen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Doppelschichtsystems (Raumgruppe *Pmmn*) wurden im Rahmen von DFT-Rechnungen durch ein parametrisiertes Schalenmodell-Potential für Vanadiumoxide berechnet. Die Röhren und das ebene System wurden in periodischen orthorhombischen Boxen unter Berücksichtigung der Raumgruppensymmetrie bei konstantem Druck hinsichtlich der Achs- und Schichtausdehnungen optimiert. Die Parameter für das Schalenmodell wurden durch Anpassung an die Energiegradienten von geometrieoptimierten und auch verzerrten Vanadiumoxid-Clustern erhalten. Dabei wurde die terminale Absättigung durch Einfügen von OH-Gruppen so simuliert, dass die Gesamtzahl an Valenzelektronen und die formale Ladung an Vanadium(v) gewährleistet wurde. Clusterenergien und Gradienten wurden durch DFT/B3LYP-Rechnungen auf DZP-Basis für H- und V- sowie auf TZP-Basis für O-Atome erhalten (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571). TURBOMOLE (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *162*, 165; O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346) wurde für die DFT-Rechnungen verwendet und GULP für die Anpassungen und die periodischen Berechnungen (J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 629). Die für die Anpassungen eingesetzten Cluster sind [VO(OH)<sub>3</sub>] (C<sub>3v</sub>) und [VO(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (C<sub>3v</sub>) (beide mit trigonaler vierfacher Koordination von V) sowie V<sub>6</sub>O<sub>21</sub>H<sub>12</sub> (C<sub>2v</sub>), V<sub>6</sub>O<sub>20</sub>H<sub>10</sub> (C<sub>2v</sub>), [V<sub>6</sub>O<sub>20</sub>H<sub>10</sub>]<sub>2</sub> (C<sub>3v</sub>), V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>H<sub>11</sub> (C<sub>s</sub>) und [V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>H<sub>11</sub>]<sub>2</sub> (C<sub>s</sub>) (mit jeweils pyramidalen fünffacher Koordination von V).
- [104] S. Liu, J. Yue, A. Gedanken, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 656.
- [105] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chem. Commun.* **2001**, 617.
- [106] A. Abdelouas, W. L. Gong, W. Lutze, J. A. Shelnett, R. Franco, I. Moura, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1510.
- [107] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *J. Phys. Chem.* **1999**, *22*, 4559; Z. I. Zhang, B. Li, Z. J. Shi, Z. N. Gu, Z. Q. Xue, L.-M. Peng, *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 2658.
- [108] B. Nikoobakht, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8635; B. R. Martin, D. J. Dermody, B. D. Reiss, M. Fang, L. A. Lyon, M. J. Natan, T. E. Mallouk, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1021.
- [109] Y. Wu, H. Yan, M. Huang, B. Messer, J. H. Song, P. Yang, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1260.
- [110] X. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 298.
- [111] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700.
- [112] Z. W. Pan, H.-L. Lai, F. C. K. Au, X. Duan, W. Zhou, W. Shi, N. Wang, C.-S. Lee, N.-B. Wong, S.-T. Lee, S. Xie, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1186.
- [113] K. Tang, Y. Qian, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 507.
- [114] P. D. Yang, C. M. Lieber, *Science* **1996**, *273*, 1836.
- [115] In einer aktuellen Arbeit wird über die Synthese oxidischer Nanostäbe durch die Kombination von Sol-Gel-Reaktionen und elektrophoretischer Abscheidung berichtet: S. J. Limmer, S. Seraji, T. P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 59.
- [116] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes, Park Ridge, NJ, **2001**.
- [117] G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [118] I. Bösch, B. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1795.
- [119] J. R. Günter, *J. Solid State Chem.* **1972**, *5*, 354.
- [120] W. Zhang, S. T. Oyama, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10759.
- [121] R. Martell, H. R. Shea, P. Avouris, *Nature* **1999**, *398*, 299.
- [122] M. Li, H. Schnablegger, S. Mann, *Nature* **1999**, *402*, 393.
- [123] L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, M. Li, J. D. Hopwood, A. J. Ashley, S. Mann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3526.
- [124] S. Kwan, F. Kim, J. Akana, P. Yang, *Chem. Commun.* **2001**, 447.
- [125] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.
- [126] H.-W. Liao, Y.-F. Wang, X.-M. Liu, Y.-D. Li, Y.-T. Qian, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2819.
- [127] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2544.
- [128] W. Wang, Y. Zhan, G. Wang, *Chem. Commun.* **2001**, 727.
- [129] N. Beermann, L. Vayssieres, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2456.
- [130] R. Kumar, Y. Koltypin, X. N. Xu, Y. Yeshurun, A. Gedanken, I. Felner, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 6324.
- [131] Y. C. Choi, W. S. Kim, Y. S. Park, S. M. Lee, D. J. Bae, Y. H. Lee, G.-S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, G. M. Kim, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 746.
- [132] J. Y. Li, Z. Y. Qiao, X. L. Chen, L. Chen, Y. G. Cao, M. He, H. Li, Z. M. Cao, Z. Zhang, *J. Alloys Compd.* **2000**, *306*, 300.
- [133] H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Hang, S. Q. Feng, *Solid State Commun.* **1999**, *109*, 677.
- [134] W. Q. Han, P. Kohler-Redlich, F. Ernst, M. Rühle, *Solid State Commun.* **2000**, *115*, 527.
- [135] G.-S. Park, W.-B. Choi, J.-M. Kim, Y. C. Choi, Y. H. Lee, C.-B. Lim, *J. Crystal Growth* **2000**, *220*, 494.
- [136] C. C. Tang, S. S. Fan, M. L. de la Chapelle, P. Li, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 12.
- [137] Y. Zhang, J. Zhu, Q. Zhang, Y. Yan, N. Wang, X. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 504.
- [138] C. Liang, G. Meng, Y. Lei, F. Phillipp, L. Zhang, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1330.
- [139] G. L. Li, M. Liu, G. H. Wang, *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 3614.
- [140] Z. Cui, G. W. Meng, W. D. Huang, G. Z. Wang, L. D. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 1653.
- [141] Y. Li, M. Sui, Y. Ding, G. Zhang, J. Zhuang, C. Wang, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 818.
- [142] X. Wang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2880.
- [143] R. Nesper, F. Krumeich, M. Niederberger, A. Baiker, F. Eigenmann, Eur. Patent Appl. 01810072.7, **2001**; M. Niederberger, F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Müller, R. Nesper, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1941.
- [144] S. J. Limmer, S. Seraji, M. J. Forbess, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1269.
- [145] L. Guo, Z. Wu, T. Liu, W. Wang, H. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 49.
- [146] Y. Liu, C. Zheng, W. Wang, Y. Zhan, G. Wang, *J. Crystal Growth* **2001**, *233*, 8.
- [147] W.-J. Kim, S.-M. Yang, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1191.
- [148] M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, *20*, 167.
- [149] J. Livage, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 578.
- [150] Y. F. Zhang, Y. H. Tang, X. F. Duan, Y. Zhang, C. S. Lee, N. Wang, I. Bello, S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 180.
- [151] J. Y. Li, X. L. Chen, H. Li, M. He, Z. Y. Qiao, *J. Crystal Growth* **2001**, *233*, 5.
- [152] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* **2001**, *292*, 1897.
- [153] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188.