

## Formsteuerung

# NbSe<sub>3</sub>-Möbius-Bänder: Morphologiedesign und Festkörperchemie

Greta R. Patzke\*

### Stichwörter:

CVT · Kristallwachstum · Niob · Selen · Syntheseplanung

### Chemie und Form – Struktur und Morphologie

Die Untersuchung und Gestaltung von „Form“ in der Chemie besteht traditionell darin, die innere periodische Ordnung von Substanzen zu finden und zu verändern. 230 Raumgruppen sollten damit der Chemie ihre endgültige Form verleihen – doch die Morphologie chemischer Verbindungen ist oft überraschend vielfältig und komplex. Im Rahmen einer chemischen Synthese kann somit nicht nur die Struktur des Produkts, sondern auch dessen äußere Erscheinungsform im Sinne eines umfassenden Designs bestimmt werden, angefangen von nanometer- bis hin zu mikrometergroßen Materialien. Insbesondere im Bereich der Festkörpersynthese besteht dabei noch großes Entwicklungspotenzial. Dies wird im Folgenden anhand eines aktuellen Beispiels zur gezielten Steuerung der Morphologie von NbSe<sub>3</sub>-Kristallen vorgestellt.<sup>[1]</sup> Nach Fortschritten in der Morphosynthese auf der molekularen Ebene sowie in der Herstellung von Nanomaterialien und naturnahen anorganischen Substanzen ist nun mit der Synthese mikrokristalliner Möbius-Bänder aus NbSe<sub>3</sub> die Formgestaltung auch in der klassischen Festkörperchemie gelungen.

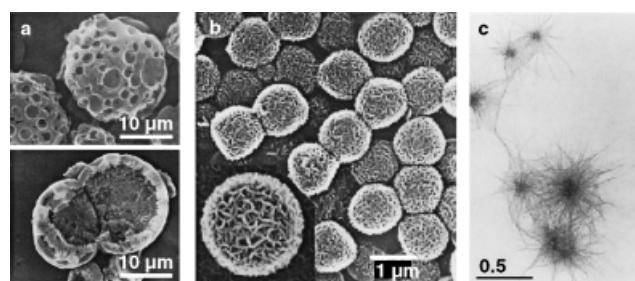
- Im Bereich der *Molekülchemie* steht die Topologie bereits seit Jahrzehnten im Mittelpunkt der Diskussion.<sup>[2]</sup> Ein wichtiges Ziel war die Nachbil-

dung des berühmten Möbius-Bandes, das Chemiker wie Mathematiker in seinen Bann zieht und 1982 erstmals in Form einer organischen Verbindung vorlag.<sup>[3]</sup> Das Möbius-Band ist eine einseitige Minimalfläche, die als Modell einfach durch Verdrillung eines langen Papierstreifens und anschließendes Verkleben der Enden hergestellt werden kann. Wie man sich leicht selbst überzeugen kann, liefert zweimaliges Zerschneiden entlang der Längsachse erneut einen Satz von Catenanen.

- Zur gezielten Steuerung der Morphologie bei der Herstellung von *Nanomaterialien* lieferten Stupp et al. mit der Herstellung von CdS-Nanohelices einen innovativen Beitrag, der das Potenzial der supramolekularen Chemie bei der Gestaltung anorganischer Strukturen ausschöpft. Diese bislang einzigartigen Materialien entstehen durch einen Wachstumsprozess von CdS auf helicalen supramolekularen Nanobändern.<sup>[4]</sup>
- In jüngerer Zeit wurden die Forschungen auf dem Gebiet der *anor-*

*ganischen Morphosynthese* verstärkt, die sich die Biomineralisation zum Vorbild nimmt und Methoden entwickelt, um eine ähnliche Formenvielfalt auf mikrokristalliner Ebene synthetisch herzustellen. Umfangreiche Resultate liegen bereits vor – unter ihnen Vaterit-Mikroschwämme, Aragonit-Mikrohohlkugeln und Calciumphosphat-Mesoskelette (Abbildung 1).<sup>[5]</sup>

Die zugrundeliegenden Synthesewege sind vielfach auf die Steuerung einer anorganischen Fällungsreaktion durch ein organisches Templat angewiesen. In Gegenwart einer thermisch instabilen organischen Verbindung, die zersetzt werden und Nebenreaktionen verursachen kann, ist jedoch die Anwendung dieses Prinzips bei der Herstellung anorganischer Festkörper bei hohen Temperaturen stark eingeschränkt. Welche Parameter können also bei Synthesetemperaturen von mehreren hundert Grad zur Einstellung der Morphologie genutzt werden? Für NbSe<sub>3</sub>, eine strukturchemisch wie materialwissenschaftlich bedeutende Verbindung, wurde nun eine neuartige Lösungsstrategie gezeigt.



**Abbildung 1.** a) REM-Bilder schwammartiger kugelförmiger Objekte aus Vaterit.<sup>[12]</sup> b) REM-Bild intakter Hohlkugeln aus mesoporösem Aragonit.<sup>[13]</sup> c) TEM-Aufnahme eines nestartigen Calciumphosphat-Blockcopolymer-Kolloids.<sup>[14]</sup> REM = Rasterelektronenmikroskopie, TEM = Transmissionselektronenmikroskopie.

[\*] Dr. G. R. Patzke  
Laboratory of Inorganic Chemistry  
ETH Hönggerberg – HCI  
8093 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1149  
E-mail: patzke@inorg.chem.ethz.ch

## Formgebung in der Festkörperchemie

Schon handelsübliches  $\text{NbSe}_3$  ist von besonderem Interesse, da es exemplarisch ein niedrigdimensionales Material repräsentiert. Begründet sind die ausgeprägt anisotropen Eigenschaften in seiner kettenartigen Struktur. Diese besteht im Wesentlichen aus drei verschiedenen Arten von  $[\text{NbSe}_3]$ -Ketten, die als flächenverknüpfte trigonale Prismen parallel zur monoklinen  $b$ -Achse angeordnet sind. Somit sind bereits günstige Voraussetzungen für eine morphologisch ausgerichtete Synthese gegeben, da  $\text{NbSe}_3$  eine ausgeprägte Tendenz zur faserförmigen Kristallisation zeigt. Es wurden schon zuvor auffallende ringförmige Mikrokristalle von  $\text{NbSe}_3$  nachgewiesen, deren Bildungsmechanismus jedoch noch diskutiert wird.<sup>[6]</sup> Tanda et al. nutzen diese Anordnung, um erstmals mikrometergroße Möbius-Bänder von  $\text{NbSe}_3$  zu synthetisieren.<sup>[1]</sup> Darüber hinaus sind auch Kristalle in Form einer Acht und ringförmige Mikrokristalle aus  $\text{NbSe}_3$  kontrolliert herstellbar, und weitere Erfolge zeichnen sich bereits mit den entsprechenden Tantalverbindungen ab ( $(\text{TaSe}_3, \text{TaS}_3)$ ). Als Präparationsverfahren wurde die Umsetzung von Selen mit Niob gewählt. Wie kommt es nun auf so direktem Wege zur Bildung dieser bislang schwer zugänglichen Morphologie des Möbius-Bandes?

Präparativ entscheidend war hierbei die Wahl einer Variante der chemischen

Transportreaktion: Eine Mischung von Nb und Se wurde bei  $740^\circ\text{C}$  in einer evakuierten Quarzampulle in einem Ofen mit einem ausgeprägten Temperaturgradienten zur Reaktion gebracht. Dadurch wird die Zirkulation des Selens in der Ampulle ermöglicht, das nun gasförmig und zugleich in Form mikrometerkleiner Tröpfchen vorliegt. Diese verhalten sich im nächsten Schritt wie ein *in situ* gebildetes Templat: Auf ihrer Oberfläche wachsen bandförmige  $\text{NbSe}_3$ -Kristalle, bevorzugt in äquatorialer Lage, um die Oberflächenspannung zu minimieren. Damit gibt es drei elegante Möglichkeiten für die Cyclisierung dieser haarförmigen Kristalle, wobei drei morphologische Varianten entstehen können (Abbildung 2):

- ⇒ Ringe werden durch unmittelbare Verknüpfung der Enden ohne vorherige Drehung erzeugt ( $0\pi$ );
- ⇒ Möbius-Bänder entstehen durch einfache Verdrillung ( $1\pi$ ) auf der Tröpfchenoberfläche und anschließenden Ringschluss;
- ⇒ Kristalle in Form einer Acht werden alternativ durch eine doppelte Umschlingung oder eine zweifache Verdrillung ( $2\pi$ ) und eine anschließende Cyclisierung erhalten.

Das eingesetzte Selen wirkt somit als Reaktant und Templat zugleich. Diese bifunktionelle Wirkungsweise ermöglicht eine templatgesteuerte anorganische Synthese auch bei hohen Reaktionstemperaturen in einer „Eintopfreaktion“ ohne den Einsatz zersetzli-

cher organischer und systemfremder Additive.

Kein anderes Herstellungsverfahren vereinigte bisher diese prinzipiellen Vorteile mit einer breiten Anwendbarkeit. Die Nutzung einer Transportreaktion ermöglicht den Zugriff auf einen großen Fundus an synthetischer Erfahrung, die durch begleitende theoretische Rechnungen systematisiert wurde:<sup>[7]</sup>

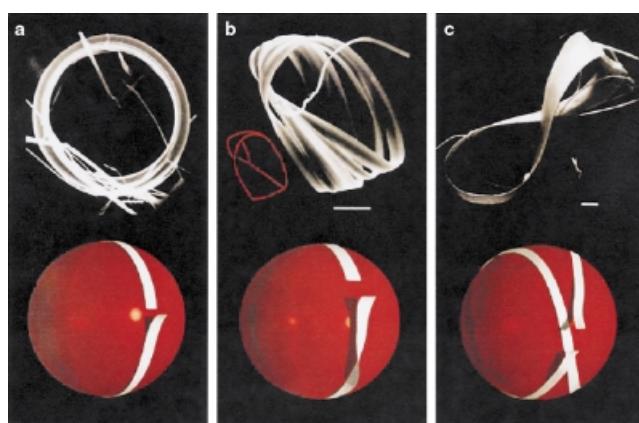
- ⇒ Viele weitere Substanzklassen (Oxide, Silicide, intermetallische Phasen usw.) sind als Einkristalle durch chemischen Transport zugänglich, und ihre Morphologie könnte möglicherweise auch durch Gasphasenabscheidung eingestellt werden.
- ⇒ Eine systematische Variation und Optimierung der Reaktionsparameter ist schnell möglich. Dazu wurden speziell auf chemische Transportreaktionen zugeschnittene Rechenprogramme entwickelt.

Die Herstellung von  $\text{NbSe}_3$ -Möbius-Bändern ist jedoch nicht nur von ästhetischem Interesse, sondern bietet auch konkrete Anwendungsmöglichkeiten in der physikalischen und technischen Chemie.

### **$\text{NbSe}_3$ -Möbius-Bänder – einzige topochemische Kristalle**

Die in seiner kettenartigen Struktur begründete exemplarische Rolle von  $\text{NbSe}_3$  als eindimensionales Material wurde bereits erwähnt. Darin ist das synthetische und theoretische Potenzial der gezielt geformten  $\text{NbSe}_3$ -Mikrokristalle begründet:

- Die chemische Reaktivität niedrigdimensionaler Verbindungen an der Nahtstelle zwischen Festkörper- und Molekülchemie ist vielfältig und bietet ein umfangreiches Spektrum von Folgechemie in Form von Redox-, Einlagerungs- oder speziellen Säure-Base-Reaktionen. In strukturchemischer Hinsicht eröffnet sich z.B. durch partielle Substitution der Niobatome die Möglichkeit, zu ternären Systemen überzugehen und gegebenenfalls Veränderungen in der Kettenstruktur und der Bildung spezieller Morphologien zu untersuchen. So werden in  $\text{FeNb}_3\text{Se}_{10}$  bereits die charakteristischen trigonal-prismatischen Baueinheiten durch



**Abbildung 2.** REM-Bilder der topochemischen Kristalle von  $\text{NbSe}_3$ .<sup>[1]</sup> Die Länge der Balken entspricht  $10\ \mu\text{m}$ . a) Ringförmiger Kristall durch direkte Verknüpfung der Enden ( $0\pi$ ). b) Möbius-Band, gebildet nach einfacher Verdrillung ( $2\pi$ ). c) Kristall in Form einer Acht, hergestellt durch zweifache Verdrillung gefolgt von einem Ringschluss ( $2\pi$ ). Nachdruck mit Genehmigung von Nature (Lit. [1], Copyright 2002, Macmillan Publishers Ltd.).

- oktaedrische Ketten separiert.<sup>[8]</sup> Dies hat direkte Folgen für die physikalischen Eigenschaften, die in erster Linie durch die niedrige Dimensionalität charakterisiert sind.
- So zeigt  $\text{NbSe}_3$  Ladungsdichtewellen (CDWs) in derart ausgeprägter Weise, dass es oft als Modellsubstanz zur Diskussion dieses Phänomens herangezogen wird. Insofern wurde mit der vorliegenden Arbeit<sup>[1]</sup> nicht nur eine vielfach angestrebte, jedoch selten erreichte Morphologie mit einem leistungsfähigen Syntheseverfahren hergestellt, sondern darüber hinaus an einer Verbindung realisiert, die auch geeignet ist, das Verständnis von CDW-Effekten zu verbessern. Das Phänomen der Ladungsdichtewellen wurde bereits eingehend untersucht, doch noch nie gab sich die Gelegenheit, es in einem schleifenartig geschlossenen System zu untersuchen. Damit wurde ein Zugang zur direkten Untersuchung topologischer Effekte in der Quantenmechanik eröffnet. Wie werden sich die Ladungsdichtewellen in einem solchen Möbius-Band verhalten? Treten Selbstinterferenzen auf oder gänzlich unerwartete Effekte? In der Tat sind bereits die nun in ausreichender Menge zugänglichen  $\text{NbSe}_3$ -Mikroringe hervorragend geeignet zur Untersuchung von Interferenzphänomenen in CDW-Systemen.<sup>[9,10]</sup>

- Doch auch praxisnahe Anwendungen dieser neuartigen Mikrokristalle rücken in greifbare Nähe. So ist  $\text{NbSe}_3$  ein vielversprechendes Kathodenmaterial in wiederaufladbaren Lithiumbatterien, da es drei Lithiumionen pro Formeleinheit einlagern kann.<sup>[11]</sup> Darüber hinaus bietet seine einzigartige Kombination der Leitfähigkeit eines Metalls mit der Tendenz zur faserförmigen Kristallisation gleich drei weitere entscheidende Vorteile: Auf leitfähige Additive und, als Folge der anisotropen Morphologie, auf zusätzliche Bindemittel kann verzichtet werden. Hinzu kommt eine deutliche Vergrößerung der zugänglichen Teilchenoberfläche. Mit den neu hergestellten topochemischen Mikrokristallen lassen sich möglicherweise noch erhebliche Verbesserungen auf dem Gebiet der Mikrobatterien erzielen.
- Ruft man sich schließlich die eingangs erwähnte spezifische Eigenschaft des Möbius-Bandes in Erinnerung, zwei catenahnlich verschlungene Ringe nach dem Zerschneiden zu bilden, so ist der Weg zu den ersten rein anorganischen Catenanen möglicherweise nicht mehr weit. Diese könnten wiederum die Mikroelektronik um neuartige Komponenten erweitern.

Die entwickelte flexible Gasphasensynthese sollte es ermöglichen, auch in

Zukunft materialwissenschaftlich wichtige Verbindungen in einer speziellen Morphologie herzustellen, die neuartige Wege der Charakterisierung und Anwendung eröffnet.

- 
- [1] S. Tanda, T. Tsuneta, Y. Okajima, K. Inagaki, K. Yamaya, N. Hatakenaka, *Nature* **2002**, *417*, 397.
  - [2] H. L. Frisch, E. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789.
  - [3] D. M. Walba, R. M. Richards, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3219.
  - [4] E. D. Sone, E. R. Zubarev, S. I. Stupp, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1705.
  - [5] S. Mann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3392.
  - [6] F. A. Trumbore, L. W. ter Haar, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 490.
  - [7] R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 692.
  - [8] J. Rouxel, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 328.
  - [9] Y. Okajima, H. Kawamoto, M. Shiobara, K. Matsuda, S. Tanda, K. Yamaya, *Phys. B* **2000**, *284–288*, 1659.
  - [10] S. Tanda, H. Kawamoto, M. Shiobara, Y. Sakai, S. Yasuzuka, Y. Okajima, K. Yamaya, *Phys. B* **2000**, *284–288*, 1657.
  - [11] F. A. Trumbore, *J. Power Sources* **1989**, *26*, 65.
  - [12] D. Walsh, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 324.
  - [13] D. Walsh, S. Mann, *Nature* **1995**, *377*, 320; D. Walsh, S. Mann, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 658.
  - [14] M. Antonietti, M. Breulmann, C. G. Göltner, H. C. Cölfen, K. K. W. Wong, D. Walsh, S. Mann, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2491.