

Fulleren-artige Nanomaterialien

Fortschritte bei der Synthese anorganischer Nanoröhren und Fulleren-artiger Nanopartikel

Reshef Tenne*

Stichwörter:

Anorganische Nanoröhren · Fullerene · Nanomaterialien · Nanoröhren

Wie Graphit sind Nanopartikel aus anorganischen Verbindungen mit zweidimensionaler lamellarer Struktur wie MoS₂ gegen Faltung instabil und können daher Nanoröhren und Fulleren-artige Strukturen, auch anorganische Fullerene oder IFs genannt, liefern. Für solche Nanomaterialien wurde eine Reihe von Anwendungen vorgeschlagen. So ließen sich IF-WS₂-Nanopartikel als festes Schmiermittel und als Teil tribologischer Oberflächen nutzen. Weitere Anwendungen von IFs für Fasern mit hoher Zugfestigkeit, als Wasserstoffspeicher, für wiederaufladbare Batterien, in der Katalyse und in der Nanotechnologie werden diskutiert. Dieser Kurzaufsatz beleuchtet einige der neuesten Entwicklungen bei der Synthese anorganischer Nanoröhren und Fulleren-artiger Strukturen. Des Weiteren werden strukturelle Gesichtspunkte und Eigenschaften von IFs kurz diskutiert, in denen sie sich von den lamellaren Materialien als solchen unterscheiden.

1. Einleitung

Die Suche nach neuartigen Nanomaterialien ist nichts prinzipiell Neues, allerdings liegt bei dem kürzlich entstandenen „Nano“-Sturm das Schwergewicht auf Kristalliten, in denen eine der Achsen kleiner als 0.1 µm ist. Veröffentlichungen, in denen beispielsweise haardünne Teilchen mit einem Durchmesser von 10–100 nm beschrieben wurden, erschienen bereits vor den 1960er Jahren. Der limitierende Faktor in diesen frühen Untersuchungen war das Auflösungsvermögen der Elektronenmikroskope, die man zur Analyse der Produkte einsetzte und die etwa zu jener Zeit erst entwickelt und in den Handel gebracht wurden. Doch im Folgenden geht es vor allem darum, ob die reduzierten Dimensionen der Nanopartikel zu einem neuen Kristallmotiv führen oder vielleicht zu einem neuen physikalischen Phänomen, das die Materialien bei größeren Korngrößen nicht aufweisen. Der allgegenwärtige Quantengrößeneffekt und die erhöhte Oszillatiorstärke für optische Übergänge in

Halbleiternanokristallen sind typische Beispiele. Der Verlust der Supraleitfähigkeit von Nanopartikeln aus Blei mit Abmessungen unter der Korrelationslänge von Cooper-Paaren (ca. 30 nm) ist eine weitere neuere Beobachtung.^[1]

Wenn die Kristallgröße unter die „Nano“-Größe schrumpft, werden viele

Atome Teil der Kristallitoberfläche und sind nicht mehr im Festkörperverband vollständig eingebunden. Die Koordination von Oberflächenatomen durch das Kristallgerüst ist nicht mehr vollständig. Folglich neigen sie mehr dazu, mit der Umgebung zu reagieren oder andere ungewöhnliche physikalische Phänomene zu zeigen. Zu den beschriebenen Phänomenen von Nanophasen zählen Oberflächenleitfähigkeit und elektronische Oberflächenzustände von Filmen aus Halbleiter-Nanopartikeln,^[2] erhöhte photokatalytische Reaktivität in TiO₂-Nanopartikeln,^[3] Superparamagnetismus in magnetischen Nanopartikeln^[4] und superharte Beschichtungen von Metalllegierungen.^[5]

Die Nanotechnologie ist entscheidend davon abhängig, dass wir in der Lage sind, neue nanostrukturierte Materialien definierter Größe und Form zu synthetisieren und neue Eigenschaften zu entdecken, die mit den Materialien in üblicher Form nicht zu realisieren waren. Anorganische Nanoröhren und anorganische Fulleren-artige Materialien zeigen tatsächlich nicht nur eine neue kristalline Ordnung, sondern auch Phänomene, die bei den großteiligen Analoga nicht auftreten.

Kennzeichnend für Schichtverbindungen (2D-Verbindungen) wie Graphit oder MoS₂ sind ihre ausgeprägt anisotropen Eigenschaften. Die Atome innerhalb der Schicht (*ab*-Ebene) sind kovalent gebunden wie beispielsweise die sp²-C-Atome

[*] Prof. Dr. R. Tenne
Department of Materials and Interfaces
Weizmann Institute
76100 Rehovot (Israel)
Fax: (+972) 8-934-4138
E-mail: reshef.tenne@weizmann.ac.il

im wabenartigen Graphitgitter. Diese molekularen „Platten“ sind entlang der *c*-Achse gestapelt und werden durch schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten (Abbildung 1). Während die Kohlenstoffatome im Innern einer

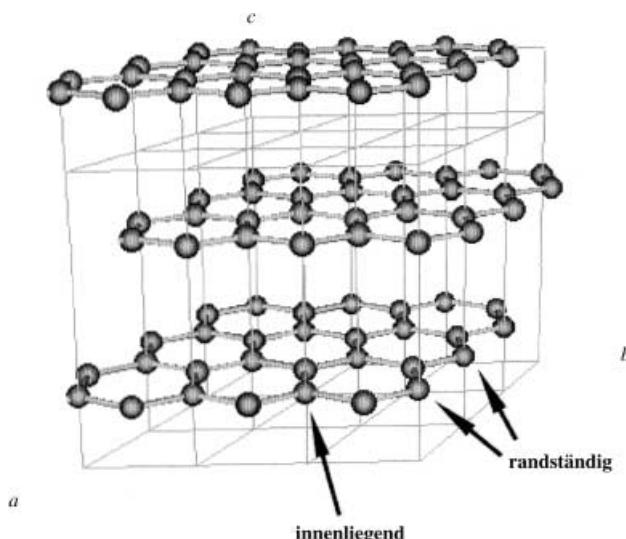


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Graphitstruktur. Die Oberflächenenergie, die die planare Topologie des Nanoclusters destabilisiert, ist in den zweifach koordinierten Kohlenstoffatomen am Lamellenrand konzentriert.

Schicht koordinativ abgesättigt und daher nicht reaktiv sind, sind die Atome an der Schichtperipherie nur zweifach koordiniert und folglich sehr reaktiv. Darum ist die Oberflächenenergie von Graphitmonoschichten mit einer Länge von nicht mehr als ein paar Nanometern ausgesprochen groß, was die Plättchen bezüglich einer Faltung instabil macht und dazu zwingt, sich an den Enden zu verbinden. Damit dies entlang zweier Achsen in der *ab*-Ebene geschehen kann, werden im hexagonalen Netzwerk zwölf Fünfecke gebildet, und es entstehen Kohlenstoff-Fullerene. Geschieht die Faltung der Monoschicht nur entlang einer Achse, bilden sich Nanoröhren. Der Faltungsprozess induziert elastische Spannung, was die Überwindung einer Aktivierungsbarriere erfordert. Folglich ist der Einsatz von thermischer Energie oder anderen Energiequellen wie verschiedenen Arten von Be-



Reshef Tenne wurde 1944 im Kibbutz Usha geboren und promovierte 1976 an der Hebrew University in Jerusalem. Nach einem Postdoc-Aufenthalt am Battelle-Institut in Genf kam er 1979 an das Weizmann Institut, wurde dort 1985 Associate Professor und 1995 Professor. Er ist Leiter des Department of Materials and Interfaces und Direktor des Gerhard M. J. Schmidt Minerva Center for Supramolecular Chemistry. Er war und ist Mitglied zahlreicher nationaler und internationaler Gremien und gehört den Editorial Boards mehrerer Zeitschriften an.

strahlung zur Auslösung des Faltungsprozesses nötig. Hat sich das Fullerene-artige Nanopartikel gebildet und sind die zuvor nichtabgesättigten Bindungen abgesättigt, so ist die nahtlose Struktur (meta)stabil.

Im Jahr 1992 wurde erstmals gezeigt, dass diese Instabilität nicht auf Kohlenstoff beschränkt ist, sondern auch bei anderen anorganischen Verbindungen mit Schichtstruktur vorkommt, etwa bei WS_2 , MoS_2 und den entsprechenden Seleniden.^[6,7] Hier sind Metallatome am Rand des Nano-clusters nur vierfach koordiniert, während sie im Clusterinnern sechs-fach koordiniert vorliegen. Analog sind die Schwefelatome unterschiedlich koordiniert: am Rand zweifach, im Innern dreifach, wie es in Abbildung 2 schematisch

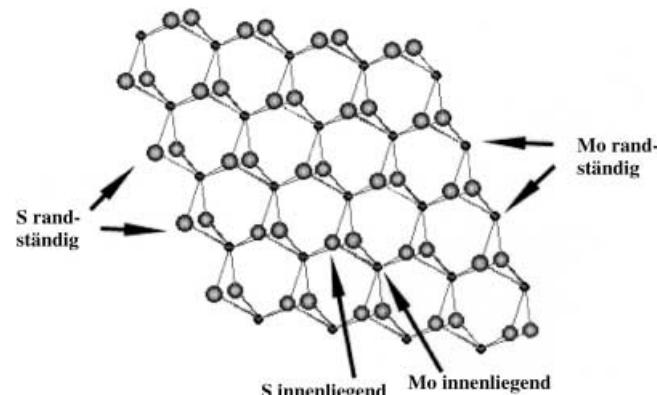


Abbildung 2. Schematische Darstellung eines MoS_2 -Nanoclusters; an den randständigen Mo- und S-Atomen sind nicht alle Bindungen abgesättigt.

dargestellt ist. In Abbildung 3 ist die hochauflöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (HRTEM-Aufnahme) vom Rand einer typischen WS_2 -Nanoröhre gezeigt. Diese neuen (Nano)materialien erhielten den Gattungsnamen „anorganische, Fullerene-artige Strukturen“ und „anorganische Nanoröhren“, abgekürzt „IF“. Später wurden

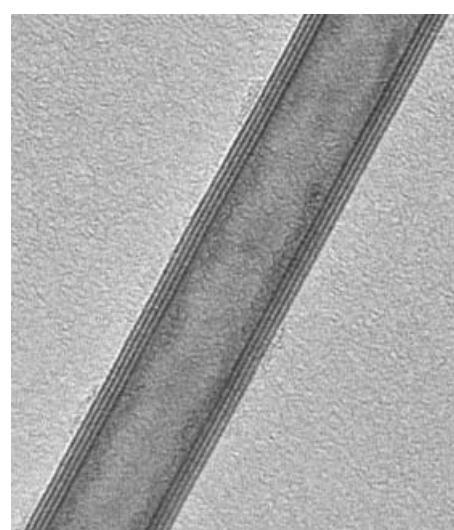


Abbildung 3. HRTEM-Aufnahme einer WS_2 -Nanoröhre.

auch Nanoröhren und Fulleren-artige Strukturen anderer Schichtverbindungen wie BN,^[8] V₂O_{5-x}^[9] und NiCl₂^[10] sowie viele andere hergestellt. Kürzlich gelang zudem die Synthese von Nanoröhren der meisten anderen schichtförmig aufgebaute MX₂-Verbindungen (M = Übergangsmetall; X = S, Se) mit hexagonaler Symmetrie (Raumgruppe P6₃/mmc), beispielsweise von NbS₂^[11] und ZrS₂.^[12] Man konnte einwändige (3,3)-MoS₂-Nanoröhren erhalten, die durch Selbstassoziation eine Hierarchie von Strukturen bis zu solchen makroskopischer Größe bildeten.^[13] Dass IF-Nanostrukturen der gleichen 2D-Verbindung aus verschiedenen Vorstufen über unterschiedliche Synthesewege synthetisiert werden können, deutet darauf hin, dass diese Nanostrukturen tatsächlich thermodynamisch stabil sind, mit der einzigen Einschränkung, dass die Zahl der Atome in ihnen zumindest entlang einer Achse der Lamelle nicht über einen bestimmten Betrag hinaus wachsen darf. Dieser Gedanke wird auch durch Ab-initio- und Kontinuumsrechnungen sowie die kürzlich durchgeführte thermische Analyse der IF-MoS₂-Phasen gestützt. Den anorganischen Nanoröhren von 2D-Verbindungen fehlt die Translationsperiodizität eines 3D-Kristalls. Gleichwohl lassen sie sich mit einem hohen Grad an Perfektion synthetisieren und darum werden sie hier als kristalline Materialien betrachtet.

Wie bereits erwähnt, ist eine der treibenden Kräfte für die Weiterentwicklung der Nanotechnologie die Suche nach neuen Anwendungen. Es wurden mehrere Möglichkeiten für die Anwendung von IF-Nanostrukturen vorgeschlagen, unter denen die im Bereich der Tribologie (Verhinderung von Abnutzung und Reibung) am wichtigsten ist;^[14] hier ist die Vermarktung schon nahe gerückt. Im Folgenden werden die neuesten Fortschritte bei der Festkörpersynthese von IF-Nanostrukturen vorgestellt, ebenso einige der neuesten Anwendungen, die man für diese Materialien vorgeschlagen hat, und einige der neuesten an ihnen durchgeführten Messungen.

2. Fortschritte bei der Festkörpersynthese von IF-Materialien

Über die Synthese und manche Eigenschaften anorganischer Nanoröhren gibt es bereits neuere Übersichten.^[15,16] Dieser Kurzaufsatzz soll den Leser auf den neuesten Stand bringen und andere Gesichtspunkte der Synthese dieser faszinierenden Nanostrukturen beleuchten. Unter den zahlreichen anorganischen Nanoröhren, die heute bekannt sind, sind bisher jene aus Metalldichalkogeniden und Bornitrid am ausführlichsten untersucht worden.

2.1. Metalldichalkogenide

Die Synthese von ReS₂-Nanoröhren und verwandten geschlossenen Nanostrukturen wurde kürzlich beschrieben.^[17,18] Im Gegensatz zu anderen 2D-MX₂-Verbindungen (X = S, Se, Cl, I) mit hexagonaler Symmetrie und ausschließlich Bindungen zwischen Metall und Nichtmetall bestehen ReS₂-Schichten aus sich wiederholenden Re₄-Parallelogrammen mit kovalenten Bindungen zwischen benachbarten

Metallatomen neben den sonst üblichen Bindungen zwischen Metall- und Nichtmetallatomen (Abbildung 4). Diese Atomanordnung im Gitter reduziert die Symmetrie der Verbindung auf die monokline Symmetrie P1. ReS₂ ist ein Halbleiter, was seine IF-Nanostrukturen für eine ganze Menge möglicher Anwendungen in der Photokatalyse, Nanotechnologie und anderen Gebieten interessant macht.

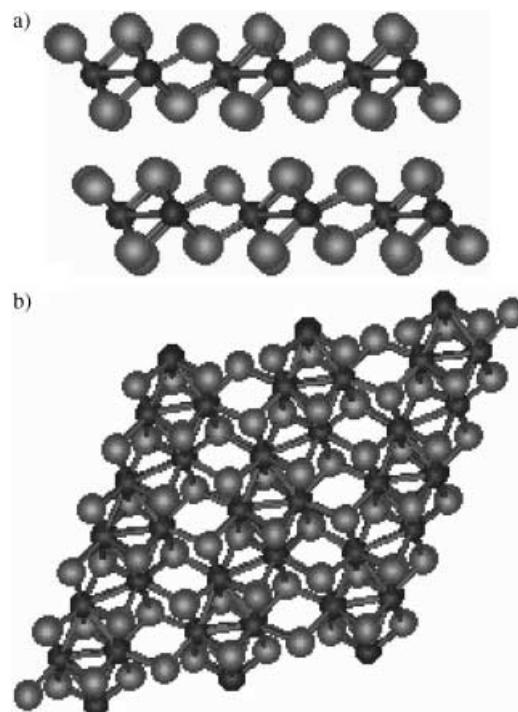


Abbildung 4. Darstellung einer ReS₂-Doppelschicht a) in Seitenansicht, b) von oben (von Dr. J. Sloan).

Obwohl die Ausgangsverbindungen für die Synthese von IF-ReS₂ in den beiden Arbeiten unterschiedlich zu sein scheinen, sind sie in Wirklichkeit nicht so verschieden. In der ersten^[17] bedienten sich die Autoren einer Strategie, die der von uns für die Synthese von IF-WS₂ (IF-MoS₂) verwendeten^[19,20] ähnelt, indem sie ReO₂-Nanopartikel bei hoher Temperatur (700 °C) sulfidierten. Im ersten Schritt, der nur wenige Sekunden dauert, wird die Oberfläche des Oxidnanopartikels mit einer geschlossenen ReS₂-Mono- oder -Doppelschicht verkapstelt; dadurch werden die Nanopartikel voneinander isoliert, was ihre Fusion zu größeren Partikeln verhindert. Es ist darum entscheidend, dass bis zum Abschluss dieses Prozesses die Nanopartikel voneinander getrennt bleiben, was die Reaktion im Fließbettreaktor zu einer wünschenswerten Strategie für die Übertragung der Synthese in einen größeren Maßstab werden lässt.^[21] Nach Abschluss dieses schnellen Vorgangs setzt ein langsamer, diffusionskontrollierter Vorgang ein, bei dem Sauerstoff aus dem Kern der Nanopartikel heraus und Schwefel in ihn hinein diffundiert. Im Fall von Wolfram ist das spezifische Gewicht der Ausgangsverbindung (WO₃) geringer als das des Produkts (IF-WS₂), weshalb im Innern der Nanopartikel ein Hohlraum von ungefähr 10 % entsteht. Im Fall von Rhenium ist hin-

gegen das spezifische Gewicht der Ausgangsverbindung (ReO_2) beträchtlich höher als das des Endprodukts (IF- ReS_2). Da es unwahrscheinlich ist, dass Rhenium während der Sulfidierung aus dem Kern diffundiert, erwartet man, dass der Kern der IF- ReS_2 -Nanopartikel am Ende der Reaktion nicht hohl ist, was auch zutrifft (Abbildung 5). Die Reaktion kommt möglicherweise dadurch zum Stillstand, dass sich als Folge der Differenz der spezifischen Gewichte von Oxid und Sulfid ein Innendruck aufbaut.

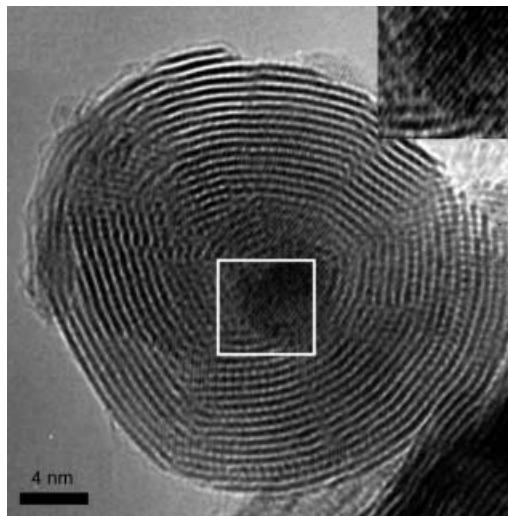


Abbildung 5. HRTEM-Aufnahme eines kleinen ReS_2 -Partikels, in das ein ReO_2 -Nanopartikel eingeschlossen ist. Die 0.29 nm breiten Gitterstreifen (Einschub) entsprechen den $\text{ReO}_2\text{-}\{111\}$ -Ebenen.

In der zweiten Arbeit^[18] bedienten sich die Autoren mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren (multi-wall carbon nanotube, MWCNT) als Templat zur Synthese von ReS_2 -Nanoröhren. Sie beschallten die Lösung eines Rheniumsalzes zusammen mit den MWCNTs, trockneten die breiartige Masse und sulfidierten sie bei 1000°C. Abbildung 6 zeigt das hochauflöste Bild einer auf diese Weise erhaltenen ReS_2 /Kohlenstoff-Nanoröhre mit zahlreichen koaxialen Wänden. Da eine epitaktische Beziehung zwischen atomaren Schichten von Graphit und ReS_2 nicht möglich ist, ist der Templateffekt der als Unterlage dienenden MWCNT nicht vollkommen, und man beobachtet zahlreiche Defekte in den ReS_2 -Nanoröhren. Man setzte bei dieser Reaktion zwei Arten von Ausgangsverbindungen ein, eine wässrige Lösung von NH_4ReO_4 und eine ethanolische Lösung von ReCl_3 . Dass aus beiden Lösungen ähnliche Nanoröhren erhalten wurden, legt nahe, dass bei der Beschallung ein dünner $\text{ReO}_3(\text{ReO}_2)$ -Film um die Nanoröhren entstanden sein könnte, der bei der Reaktion mit H_2S bei 1000°C in ReS_2 umgewandelt wurde. Leider wurde die Chiralität der ReS_2 -Nanoröhren, die möglicherweise einiges Licht auf den Wachstumsmechanismus hätte werfen können, in dieser Untersuchung nicht beschrieben.^[18]

Zu diesen beiden Synthesen gibt es noch viele unbeantwortete Fragen. So ist nicht klar, ob der Schwefel durch die Van-der-Waals-Oberfläche (001) diffundiert, die den Oxid-

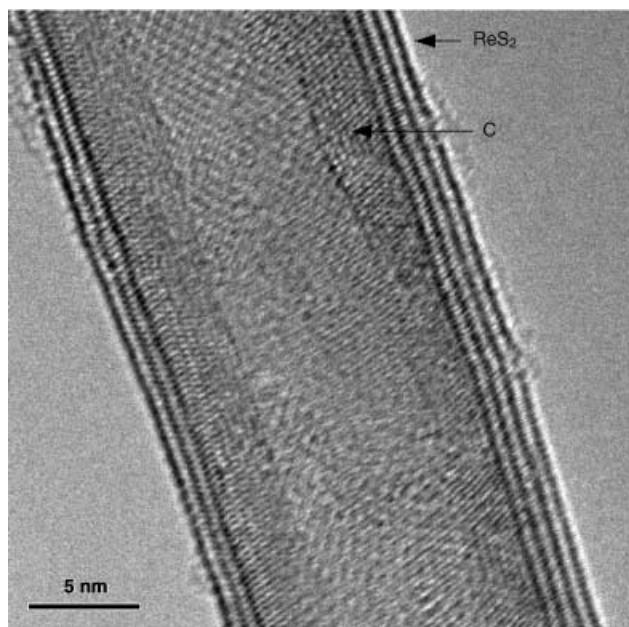


Abbildung 6. HRTEM-Aufnahme einer ReS_2 -Nanoröhre, die auf einer MWCNT als Templat gewachsen ist. Die ReS_2 -Röhrenwände sieht man als sehr dunkle parallele Linien mit relativ großen Abständen dazwischen. Die Kohlenstoffwände der darunter liegenden MWCNT sind weniger deutlich zu erkennen, und die Abstände zwischen ihnen sind sehr viel geringer.

kern einhüllt, oder durch gelegentliche Fehlstellen, die allerdings auf der Oberfläche der Nanopartikel recht selten sind, wie Abbildung 5 belegt. Außerdem ist der Druck der Schwefelatome auf die Oberfläche der ReS_2 -Nanopartikel isotrop. Dennoch wächst der Nanokristall mit einer einzigen Wachstumsfront, d.h. quasi-epitaktisch. Eine einzige Wachstumsfront ist thermodynamisch am günstigsten, doch muss, damit diese Art von Wachstum überwiegt, die Bildung von ReS_2 -Nanokristallitkeimen im Kern unterdrückt werden. Folglich könnte die Trajektorie der eindringenden Schwefelatome von der Oberfläche des Nanopartikels hin zu dessen Kern als eine lange, aber leichte Diffusion in Gallerien zwischen den Schichten und gelegentliche Sprünge durch Verlagerungen senkrecht zu den Schichten (parallel zur c -Achse) beschrieben werden. Allerdings fehlt bisher noch ein genaues Verständnis dieses Prozesses. Außerdem ist nicht bekannt, ob der Schwefel in Form einzelner Atome, als HS oder vielleicht als Sulfidionen diffundiert. Auch die Diffusion von Sauerstoff in entgegengesetzter Richtung ist auf die unterschiedlichsten Arten möglich.

Das zweite Verfahren – mit Kohlenstoffnanoröhren als Substrat – war bereits zur Herstellung anderer anorganischer Nanoröhren genutzt worden. Die ersten anorganischen Nanoröhren, die so hergestellt wurden, erhielt man durch Verdampfen der Schichtverbindung V_2O_5 , ihr Abscheiden auf MWCNT-Ruß und nachfolgendes Entfernen des Templat durch Glühen an Luft.^[22] Ein nasschemisches Templatverfahren wurde von Rao et al. zur Synthese multikristalliner TiO_2 - und SiO_2 -Nanoröhren angewendet.^[23] Sie tauchten Kohlenstoffnanoröhren in eine Lösung mit dem Salz des Kations ein und calcinierten sie anschließend, wobei multi-

kristalline Oxid-Nanoröhren erhalten wurden. Kroto, Walton et al. bedienten sich eines ähnlichen Verfahrens zur Synthese von Metall dichalkogenid-Nanoröhren.^[24]

Eine weitere Methode zur Festkörpersynthese von MX_2 -Nanoröhren ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$) nutzt die Hochtemperaturzersetzung von MX_3 als Vorstufe. Obwohl es bereits einige frühere Berichte hierüber gab, haben erst Nath und Rao in den letzten Jahren das gesamte Potenzial dieser Strategie ausgeschöpft.^[11a, 12, 15] So ergibt das Glühen von MX_3 -Pulver in einer Wasserstoffatmosphäre bei hoher Temperatur ($> 1000^\circ\text{C}$) recht einheitliche Phasen von mehrwandigen MX_2 -Nanoröhren mit zumeist geschlossenen Enden. Das als Vorstufe verwendete MX_3 erhält man direkt aus den Elementen oder aus den Ammoniumthiometallaten $(\text{NH}_4)_2\text{MS}_4$, die sich bei mäßig hohen Temperaturen ($300\text{--}400^\circ\text{C}$) zu MS_3 zersetzen. Das Schließen der Nanoröhrenenden führt zu einer thermodynamisch stabilen Struktur. Allerdings erfordert es das Falten der Lamellen entlang zweier Achsen unter Bildung einer Struktur, die einem halben Fullerene gleicht (Bucky-Schüssel). Dieser Prozess wird durch die hohen Temperaturen bei der Synthese erleichtert. In einer Weiterentwicklung konnten Chen et al. zeigen, dass das sorgfältige Mahlen des als Vorstufe eingesetzten Thiomolybamat zu einer beträchtlichen Reduktion der Bildungstemperatur führt (auf $360\text{--}450^\circ\text{C}$).^[25] Anders als bei den früheren Arbeiten waren die Nanoröhren nun an ihren Enden offen – die kinetisch bevorzugte Form, wie es für die verwendeten niedrigeren Temperaturen zu erwarten war.

Die Abscheidung aus der Gasphase (chemical vapor transport, CVT) ist eine etablierte Technik zum Züchten von Kristallen.^[26] Dabei wird die Ausgangsverbindung mithilfe eines flüchtigen und chemisch reaktiven Agens, beispielsweise I_2 , entlang eines Temperaturgradienten transportiert. CVT eignet sich besonders für die Züchtung von Kristallen von Verbindungen, die sich beim Schmelzen zersetzen. Diese Technik wurde während der 1960er und 1970er Jahre für die Züchtung von Kristallen hoher Qualität aus schichtförmigen Metall dichalkogeniden intensiv genutzt. Remskar et al. erkannten als Erste, dass die Methode zur Erzeugung perfekt kristalliner Mikro- und Nanoröhren aus schichtförmigen Verbindungen angepasst werden kann.^[27] Gab man C_{60} zur Förderung des Wachstums zur Reaktionsmischung, konnten einwandige MoS_2 -Nanoröhren mit einem kleinen Durchmesser (0.96 nm) und einer (3,3)-Sesselkonfiguration synthetisiert werden.^[12] Abbildung 7a zeigt das HRTEM-Bild eines Bündels solcher in einem hexagonalen Netzwerk angeordneten Nanoröhren von der Seite, Abbildung 7b ein für dieses Bündel vorgeschlagenes Strukturmodell mit den Iodatomen auf Zwischengitterplätzen. Obwohl diese Nanoröhren als Bündel wachsen, können sie als einzelne Nanoröhren isoliert werden, die unter Umgebungsbedingungen relativ stabil sind. Besonders bemerkenswert ist, dass sich die Nanoröhren, die alle den gleichen Durchmesser haben, zu einer Hierarchie von Strukturen vom Nano- bis zum makroskopischen Maßstab anordnen. Dies belegt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (scanning electron microscopy, SEM) in Abbildung 8. Es sind natürlich noch größere Anstrengungen nötig, um den Durchmesser und die Chiralität der Nanoröhren zu variieren und diese Technik zum Züchten

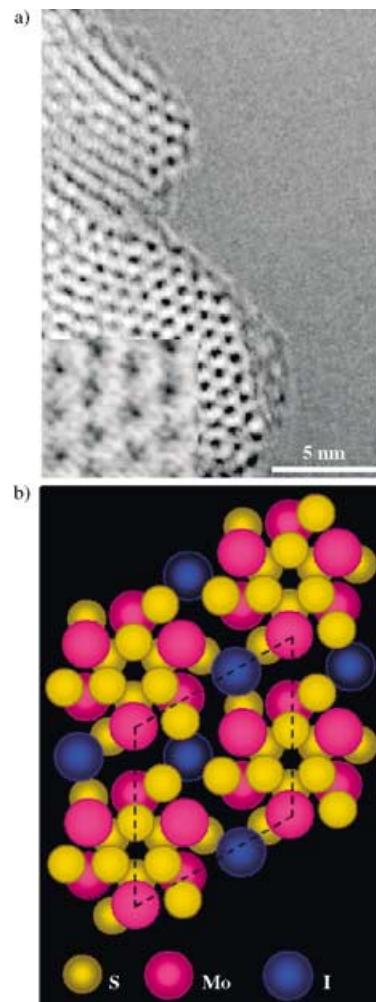


Abbildung 7. a) HRTEM-Aufnahme der hexagonalen Packung von einwandigen MoS_2 -Nanoröhren in Seitenansicht (von Dr. M. Remskar). b) Schematisches Modell der hexagonalen Anordnung einwandiger MoS_2 -Nanoröhren mit Iodatomen auf Zwischengitterplätzen.

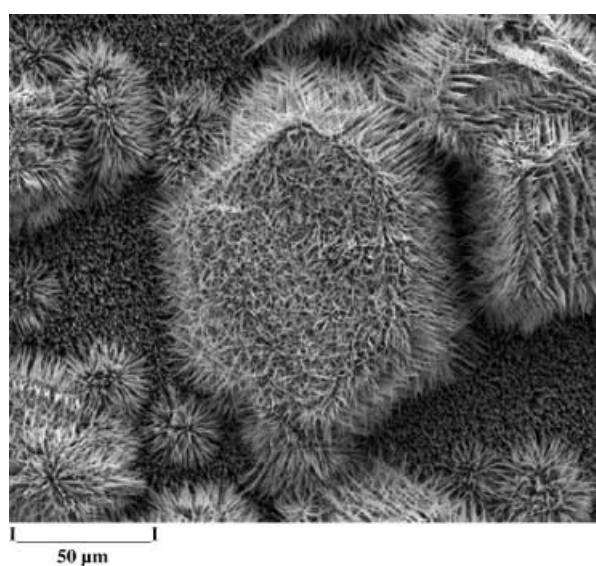


Abbildung 8. SEM-Aufnahme einer makroskopischen Ansammlung einwandiger MoS_2 -Nanoröhren (von Dr. M. Remskar und Dr. E. Klein).

einwändiger Nanoröhren auf andere Schichtverbindungen auszudehnen. Auch sollte erwähnt werden, dass einige der als Transportmittel dienenden Atome (Iod) möglicherweise Schwefelatome in der Nanoröhre ersetzen und somit deren elektronische Eigenschaften beeinflussen.

Zwei Techniken, die sehr breit zur Synthese von (Kohlenstoff-)Fullerenen und Nanoröhren hoher Qualität eingesetzt werden, sind die Bogenentladung und die Laserverdampfung. Kürzlich gelang es mit einer neuartigen Technik der Bogenentladung in wässrigen Medien, Fulleren-artige MoS₂-Nanopartikel zu erhalten.^[28] Diese Arbeit bahnt den Weg zur Synthese von IFs aus anderen Schichtverbindungen. Die Laserverdampfung wurde bereits zur Synthese von „Bucky-Oktaedern“ aus MoS₂^[29] sowie von MoS₂^[30] und SnS/SnS₂-„Zwiebeln“ und -Nanoröhren^[31] genutzt. Möglicherweise werden diese beiden Techniken auch zur Synthese anderer IFs mit genauer Größen- und Formsteuerung eingesetzt werden.

Die Verwendung von Metallhalogeniden zur Synthese von IF-MX₂-Verbindungen wurde von einer Reihe von Arbeitsgruppen gezeigt. Diese Salze haben ein paar Eigenarten, die sie zu sehr geeigneten Vorstufen für die Synthese von IFs machen: ihre relativ hohe Löslichkeit in nichtwässrigen Lösungsmitteln und ihre merkliche Flüchtigkeit. Zudem wird die Umwandlung des Halogenids in das Chalkogenid durch die starke Exothermie dieser Reaktion erleichtert. So erhielt man MS₂-Nanoröhren (M=Re,W), indem man zuerst Kohlenstoffnanoröhren in einer ethanolischen Lösung eines entsprechenden Metallhalogenids suspendierte und danach die feuchten Nanoröhren mit H₂S sulfidierte.^[18,32] Bei einem anderen Versuch wurde NbCl₅ bei 200°C verdampft, in einem Inertgasstrom forttransportiert und danach bei 400°C mit H₂S zur Reaktion gebracht; nach dem Glühen bei 550°C erhielt man weitgehend defektfreie „Zwiebeln“ aus NbS₂.^[33]

Ein Weg zur Beschreibung der Archimedischen Polyeder besteht in der Verkapselung eines geschlossenen Raumes durch zwei Arten geometrischer Elemente unterschiedlicher Symmetrie, wie Sechsecke und Fünfecke. So besteht C₆₀ aus 20 Sechsecken und 12 Fünfecken, C₇₀ hingegen aus 25 Sechsecken und 12 Fünfecken. Mit der Regel von Euler lässt sich bestimmen, wie viele Elemente der niedrigeren Symmetrie notwendig sind, um das Polyeder zu schließen. Da Rhomben und Dreiecke Teil des MX₂-Gitters sind, lassen sich Polyeder mit Oktaeder- oder Tetraederstruktur bilden, wenn man sechs Rhomben und vier Dreiecke symmetrisch im hexagonalen (trigonalen) Netzwerk anordnet.^[7a] So hat man behauptet, dass durch Laserverdampfung aus MoS₂ hergestellte Bucky-Oktaeder eine sehr stabile Fulleren-artige Spezies sein sollten.^[29] Abbildung 9 zeigt eine HRTEM-Aufnahme eines solchen MoS₂-Oktaeders. Zwar besteht das 1:2-Verhältnis für Mo:S für die Nanostruktur nahezu durchwegs, doch Abweichungen können für keine der Ecken des Oktaeders ausgeschlossen werden. Kürzlich durchgeführte Rechnungen bestätigen, dass das Oktaeder neben dodekaedrischen und trigonal-prismatischen Strukturen tatsächlich eine stabile Struktur für Fulleren-artiges MoS₂ ist.^[34] Außerdem ergab sich, dass die trigonale Koordination der Schwefelatome an den Ecken stark verzerrt ist, wobei jedoch das 1:2-Verhältnis

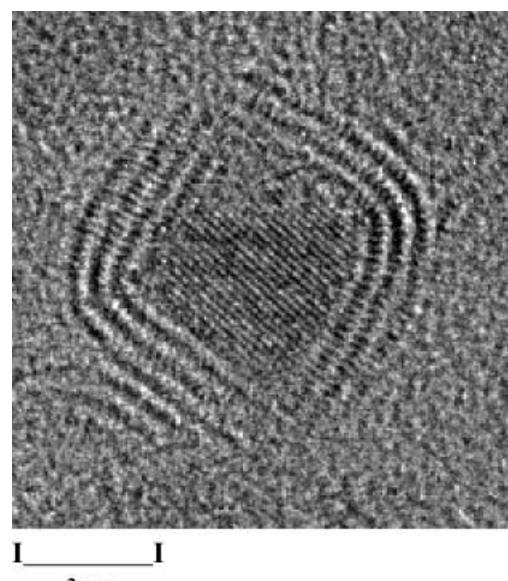


Abbildung 9. HRTEM-Aufnahme eines Drei-Schicht-MoS₂-Oktaeders, das durch Laserverdampfung erhalten wurde.

für Mo:S erhalten bleibt. Zwar ist die Synthese solcher Nanostrukturen eine enorme Herausforderung, doch mag sich die Mühe sehr lohnen, da sich das physikalische Verhalten solcher Nanopartikel von dem des Festkörpers radikal unterscheiden könnte.

2.2. Metalldihalogenide

Obwohl sich Metalldihalogenid-Schichtverbindungen in ihrer Struktur von ihren Metalldichalkogenid-Analoga nicht sehr unterscheiden, ist der ionische Bindungsanteil deutlich größer. Folglich sind der Biege- und der Schermodul, die für das Biegen und Schließen solcher Schichtstrukturverbindungen von großer Bedeutung sind, beträchtlich höher als bei den Metalldichalkogenid-Analoga. Wassermoleküle können durch Diffusion durch die prismatischen (hk0)-Flächen in die Gallerien zwischen den Schichten intercalieren, was diese Verbindungen stark hygroskopisch macht. Beim Erhitzen besteht außerdem die Tendenz, dass Halogenatome abgegeben werden. Die ersten Nanoröhren und Fulleren-artigen Nanopartikel aus NiCl₂ wurden durch Sublimieren eines NiCl₂-Pulvers bei 960°C hergestellt.^[10] Leider entsteht bei dieser Reaktion nicht die reine IF-Phase und im verdampften Anteil liegen auch NiCl₂-Plättchen vor. Wassermoleküle, die in die Plättchen intercalierten, verdampfen unter TEM-Bedingungen und stören die Analyse. Dieses Verhalten, das allen bisher untersuchten Metalldihalogeniden gemeinsam ist, ist ein großes Hindernis für die Entwicklung reproduzierbarer Strategien zur Synthese von IF-Strukturen dieser Verbindungen.

Laserverdampfung eines auf 940°C erhitzten NiCl₂-Target wurde kürzlich zur Synthese von NiCl₂-Nanoröhren, allerdings nur in kleinen Mengen, eingesetzt (Abbildung 10). Als Ausgleich für den Verlust von Chlor während des

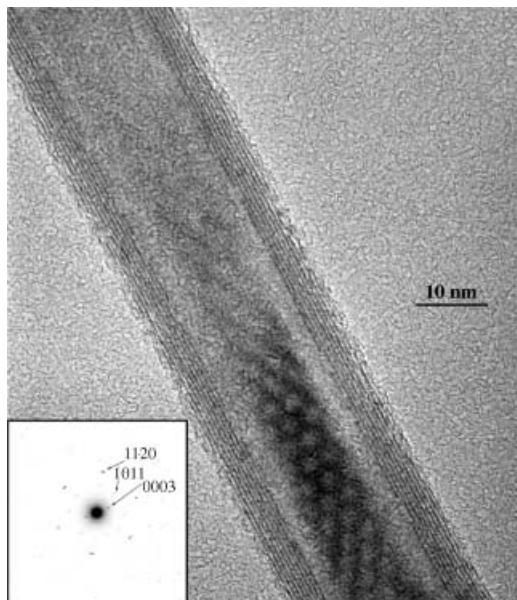


Abbildung 10. HRTEM-Aufnahme einer NiCl_2 -Nanoröhre. Einschub: Elektronendiffraktogramm dieser Nanoröhre.

Verdampfungsprozesses wurde CCl_4 -Dampf in die Reaktionszone gebracht.^[35] Es stellte sich heraus, dass die Reaktion nach dem üblichen Gas-flüssig-fest(VLS)-Mechanismus verläuft. Noch neuer ist die In-situ-Synthese von CdCl_2 ^[36] und CdI_2 -Nanopartikeln^[37] mit einer geschlossenen Käfigstruktur durch Elektronenstrahl-induzierte Prozesse. Beide Arten von Nanopartikeln waren im Kern teilweise mit Cadmium gefüllt. Der Halogenidmangel im verdampften und Elektronenstrahl-bearbeiteten Anteil wurde der hohen Flüchtigkeit des Halogenids zugeschrieben.

Die polyederförmigen Nanopartikel der genannten drei Verbindungen zeigten eine typische, sehr facettenreiche hexagonale Morphologie. Die großen Biege- und Schermoduli der Verbindungen verhindern ein gleichmäßiges Biegen von Atomschichten, sodass sich stattdessen Fulleren-artige Nanopartikel mit hexagonalem Querschnitt bilden. Dagegen scheinen die NiCl_2 -Nanoröhren, die beträchtlich geringerer Spannung ausgesetzt sind, einen ebenen Querschnitt aufzuweisen. Im Vergleich dazu sind die Metaldichalkogenide mit einem höheren kovalenten Bindungsanteil flexibler, sodass deren Fulleren-artige Nanopartikel weit facettenärmer sind.^[35b] Leider ist es wegen der recht begrenzten Zahl an Nanoröhren oder Fulleren-artigen Nanopartikeln aus Metaldihalogeniden noch sehr schwierig, deren physikalische Eigenschaften systematisch zu untersuchen.

2.3. Oxid- und Hydroxid-Nanoröhren

Es gibt ein beträchtliches Interesse an der Entwicklung neuer Nanomaterialien auf der Basis von Oxid-Nanoröhren für so unterschiedliche Anwendungsbereiche wie wiederaufladbare Batterien, (Photo)katalyse und Sensoren. Man kennt zahlreiche Oxide mit lamellarer Struktur. Diese Verbindungen haben jedoch einen weit größeren ionischen Bindungs-

anteil als ihre 2D-Metaldichalkogenid-Analoga und sind folglich viel schwieriger zu Nanoröhren zu falten. Die Anwendung von Methoden der „sanften“ Chemie, wozu Sol-Gel-Prozesse, Hydrothermalbehandlung und Intercalationschemie zählen, ermöglichte die Synthese zahlreicher neuer Nanostrukturen aus Oxidverbindungen.

Pionierarbeit leisteten hier Nesper et al., die mehrwandige $\text{V}_{2}\text{O}_{5-x}$ -Nanoröhren mithilfe von Alkylaminen als strukturbestimmenden Templaten synthetisierten; sie bedienten sich dabei einer Kombination aus einem Sol-Gel-Prozess und einer Hydrothermalbehandlung.^[9] Tatsächlich hatten die Alkylamine jedoch noch eine andere wichtige Rolle: Sie bewirken, dass die verhältnismäßig inelastischen Oxidlamellen biegsamer werden, sodass sich die anorganisch-organischen Hybridverbindungen zu mehrschichtigen Nanoröhren (Nanorollen) falten können. Wegen der in der sanften Chemie angewandten niedrigen Temperaturen haben die erhaltenen Verbindungen im Allgemeinen nicht die Struktur niedrigster Energie, die in diesem Fall die konzentrische Nanoröhre ist. Stattdessen bilden die lamellaren Oxide offene Nanorollen (zusammengerollte Teppiche), Strukturen mit höherem Energieinhalt, die aber leichter entstehen, und dies trifft auch auf die $\text{V}_{2}\text{O}_{5-x}$ /Alkylamin-Nanoröhren zu.

Nanoröhren aus Lanthanoidoxiden ließen sich mit Dodecylsulfat-Ionen als Templat durch homogenes Ausfällen mit Harnstoff aus einer Lösung des Lanthanoidnitrats und des Tensids herstellen. Anschließend wurden die Tensid-Anionen gegen Acetat-Ionen ausgetauscht, und man erhielt hohle Nanoröhren mit einem Innendurchmesser von 6 nm.^[38] Zahlreiche Metallhydroxide kristallisieren in einer Schichtstruktur und sind darum potenziell zur Bildung von IF-Nanostrukturen fähig. In der Tat wurde kürzlich die Hydrothermalsynthese von Dy(OH)_3 -Nanoröhren aus Dy_2O_3 -Pulver beschrieben.^[39]

Eine überraschende Beobachtung machten Kasuga et al.: Sie stellten fest, dass die Behandlung eines $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Pulvers, das sie in einem Sol-Gel-Prozess erhalten hatten, mit einer NaOH -Lösung bei milden Temperaturen (130°C) zur Bildung von dünnen Titandioxid-Nanoröhren führte.^[40] Später entdeckten Peng et al.,^[41] dass die Struktur der nach diesem Verfahren hergestellten Nanoröhren durch die Formel $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ besser beschrieben werden kann; diese Verbindung gehört zur Reihe der Titanate $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ mit lamellaren Strukturen. Nicht überraschend entstehen allerdings bei den niedrigen Temperaturen dieses Verfahrens offene Nanorollen (Abbildung 11) statt der stabileren Nanoröhren. Genaue Struktur und Art dieser Sorte Nanoröhren ist noch Gegenstand der Diskussion,^[42] doch die Tatsache, dass man aus lamellaren Titanoxiden mit so einfachen Synthesestrategien Nanoröhren (Nanorollen) herstellen kann, ist verlockend. Die große Zahl an Anwendungen von Titanoxiden und anderen Oxiden als (Photo)katalysatoren, als Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Batterien, als „smart windows“ (Fensterscheiben, die in ihren optischen Eigenschaften schaltbar sind) usw. wird diese Forschung an der Front der Synthese-orientierten Festkörperchemie halten. In einer verwandten Untersuchung erhielt man bei der Blättchenbildung aus $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, in dem die Kalium-Ionen gegen Protonen ausgetauscht waren, mit Tetra(*n*-butyl)ammoniumhydroxid

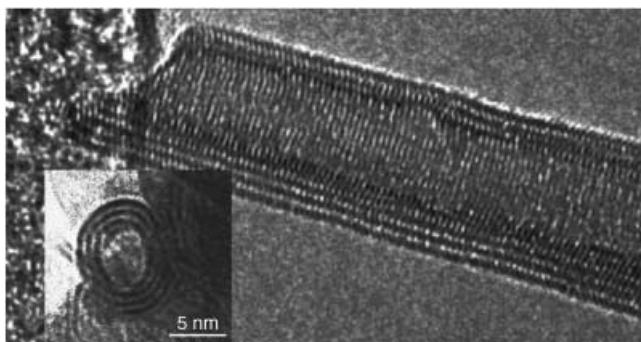


Abbildung 11. HRTEM-Aufnahme einer $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Nanorolle. Einschub: Querschnitt einer typischen Nanorolle dieser Art.

in Wasser eine kolloidale Suspension einzelner Blättchen, die sich zu lose gebundenen Nanoröhren-förmigen Strukturen (Nanorollen) zusammenrollten.^[43] Demnach scheint die Abblätterungsmethode ein einfacher Weg zu Nanoröhren-förmigen Strukturen von Metalloxiden zu sein.

In der Vergangenheit wurden mehrere Strategien zur Synthese multikristalliner Nanoröhren aus nichtschichtförmigen (3D) Verbindungen entwickelt. Kürzlich wurde in ein paar Untersuchungen die Synthese vollständig kristalliner Nanoröhren aus 3D-Materialien beschrieben. So erhielt man durch die Hydrothermalreaktion (90 °C, zwei Tage) zwischen Zinknitrat und Hexamethylentetramin ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) auf einem Glassubstrat eine dichte Anordnung von ZnO -Mikroröhren mit hexagonalen Facetten.^[44] Zunächst wuchs eine geordnete Reihe von ZnO -Härtchen entlang der [001]-Achse. Die Autoren schreiben die Neigung von ZnO , in dieser Weise zu wachsen, dem schnellen Wachstum der (100)- und (110)-Flächen mit sechszähliger Symmetrie und dem langsamen Wachstum der (001)-Sauerstofffläche zu. Das Altern dieser Anordnung im gleichen Gefäß führte zur bevorzugten Auflösung der $\text{Zn}(001)$ -Fläche im Kern der Mikrostäbchen, wobei sich eine Anordnung von ZnO -Mikroröhren mit hexagonalen Facetten bildete. Die Strukturen der scharfen Übergänge zwischen den Facetten sind unbekannt, doch sollen sie, so denkt man, aus Zwillingsbegrenzungen bestehen. Wahrscheinlich würde der Auflösungsprozess, wenn man ihn an diesem Punkt nicht aufhalten würde, weitergehen, bis die gesamte Wand der Mikroröhren aufgebraucht ist, was zeigt, dass diese Struktur eine auf jeder Zeitskala metastabile ist.

Selbstverständlich ist dieses Wachstumsverhalten nicht auf Lösungen beschränkt. So ist das Wachstum von der Gasphase aus nicht durch Oberflächenspannung und Kapillarkräfte begrenzt, sodass man dabei möglicherweise viel dünnere Nanoröhren erhält. Tatsächlich konnte man GaN-Nanoröhren durch Aufdampfen von GaN auf ZnO -Nanodrähte mit hexagonalen Facetten, Reduktion und Verdampfen des ZnO -Templats herstellen (ZnO und GaN kristallisieren beide im Wurtzit-Gitter und haben ähnliche Gitterkonstanten).^[45] Der Kristallhabitus der GaN-Nanoröhren folgt dem des ZnO -Templats. Des Weiteren wurde kürzlich die Synthese von kristallinen In_2O_3 -Nanoröhren, deren Kern mit In gefüllt war, durch Erhitzen einer Mischung aus In_2O_3 und

In im Vakuum auf 1300 °C beschrieben.^[46] Hierbei geschah das Wachstum entlang der kubischen [111]-Achse, die genaue Struktur der Nanoröhren wurde jedoch nicht beschrieben. Diese Untersuchungen zeigen, dass im Gegensatz zu den radialen Nanoröhren, die man aus 2D-Verbindungen (Schichtstruktur) erhält, die aus 3D-Verbindungen erhaltenen Nanoröhren nicht gleichmäßig gebogen werden können und im Allgemeinen an ihrer Oberfläche Facetten aufweisen und nicht vollständig passiviert sind.

3. Die Eigenschaften anorganischer Nanoröhren und ihre möglichen Anwendungen

Die große Vielfalt anorganischer Nanoröhren und Fullen-artiger Strukturen bietet eine breite Palette von Eigenschaften und eine Vielzahl bisher noch ungenutzter Anwendungsmöglichkeiten, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

First-Principle-Tight-Binding-Dichtefunktionalrechnungen ergaben, dass unter bestimmten Bedingungen mehrwandige WS_2 - und MoS_2 -Nanoröhren gegenüber einem mehrschichtigen Streifen mit der gleichen Zahl an Atomen stabil sind.^[47] Bei zu engen Streifen überwiegt die Krümmungsenergie, sodass dann die röhrenförmigen Strukturen nicht stabil sind. Nanoröhren hingegen, die 4–7 Lagen dick sind und einen Innendurchmesser von 6 nm haben, erwiesen sich als stabiler als die entsprechenden Streifen. Obwohl in die Rechnungen mehrere Näherungen eingingen, war die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gut. Die Befunde deuten darauf hin, dass sich die Nanoröhrenphasen von WS_2 (MoS_2) energetisch nicht sehr von den normalen 2D-Phasen dieser Verbindungen unterscheiden. Darüber hinaus wurde für eine Reihe von MX_2 -Verbindungen die thermische Stabilität der IF-Nanophase gemessen und mit der der Verbindungen in der normalen 2D-Phase verglichen. Diese Messungen zeigen klar, dass die IF-Phase insgesamt etwas weniger stabil ist als die entsprechende normale Phase.

An den mehrwandigen WS_2 -Nanoröhren wurde auch der Young-Modul mithilfe der Kraftfeldmikroskopie gemessen – er beträgt 170 GPa; dieser Wert passt gut zu den Ergebnissen der First-Principle-Rechnungen.

Bei einer anderen Untersuchung wurde die Stabilität von WS_2 -Nanoröhren gegen Schockwellen getestet.^[48] Dabei zeigte sich, dass diese Nanoröhren bei nur geringem Schaden an ihrem Gerüst Schockwellen mit 21 GPa widerstehen können. Im Gegensatz dazu wandeln sich Kohlenstoffnanoröhren bereits bei weit geringerer Stoßkraft (ca. 9 GPa) in Diamant um. Diese Eigenschaften anorganischer Nanoröhren sind für Anwendungen in der Automobil- und Rüstungsindustrie interessant.

Eines der überraschendsten Ergebnisse ist, dass anders als bei Halbleiter-Quantenpunkten in IF- WS_2 (IF- MoS_2) die Energiedifferenz abnimmt, wenn der Durchmesser der Nanopartikel schrumpft. Dieser Effekt wurde schon früher durch theoretische Analyse^[49] und Absorptionsmessungen bestätigt.^[50] Kürzlich jedoch wurde an WS_2 -Nanoröhren eine hochauflösende rastertunnelmikroskopische Untersuchung ausgeführt und für eine einzelne Nanoröhre I als Funktion

von V gemessen. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und Tight-Binding-Dichtefunktionalrechnungen, und der Effekt konnte quantitativ bestätigt werden.^[51] Es bedarf noch weiterer Arbeit zur Aufklärung der optischen und elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Nanoröhren mit unterschiedlichen Durchmessern und chiralen Winkeln, bevorzugt im Ultrahochvakuum und bei tiefen Temperaturen. Aus Rechnungen geht hervor, dass NbS_2 -Nanoröhren unabhängig von Durchmesser und Chiralität metallisch sind,^[52] während kürzlich durchgeführte Messungen ergaben, dass eine Mischung aus NbSe_2 -Nanoröhren und -Nanostäben schon über 8 K supraleitend ist.^[53]

Die außergewöhnlichen tribologischen Eigenschaften von Fullerene-artigen WS_2 - und MoS_2 -Nanopartikeln wurden bereits sehr ausführlich untersucht.^[14, 54] Bei starker Belastung, wenn flüssige Schmiermittel oder Schmierfette die Kontaktfläche nicht mehr effektiv schmieren können, verhindern die elastischen und quasikugelförmigen IF-Nanopartikel immer noch, dass sich die Unebenheiten der ineinander greifenden Paare zu nahe kommen, und sorgen so für eine geringe Scherkraft zwischen den beiden Metallocberflächen. Außerdem werden aus einer Molekülschicht bestehende WS_2 -Nanoblättchen durch allmähliches Abblättern der Nanopartikel auf die Metallocberfläche übertragen und verringern damit die Reibung und Abnutzung weiter. Der günstige Einfluss der IF-Nanopartikel auf die tribologischen Eigenschaften beschränkt sich nicht auf Öle und Schmierfette. Die Imprägnierung von Metallfilmen sowie Keramik- und Polymerbeschichtungen mit Nanopartikeln führt ebenfalls zu einer beträchtlichen Reduzierung der Reibung und Abnutzung der Kontaktflächen, was zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten eröffnet.

Wegen ihrer charakteristischen Struktur kann man anorganische Nanoröhren als Elektrodenmaterial in wiederaufladbaren Batterien einsetzen. Einerseits bieten die Galerien zwischen den Schichten viel und leicht zugänglichen (schnelle Diffusion) Raum für die Intercalation von Lithium-Ionen oder Protonen. Andererseits gelingen wegen der thermodynamischen Stabilität dieser Nanopartikel zahlreiche Lade-/Entladezyklen, ohne dass die einzigartige Struktur verloren geht. Die Möglichkeit zur Feinabstimmung des Fermi-Niveaus der Nanoröhrenphase durch Dotierung mit und Intercalation von Metallatomen ist ein weiterer wichtiger Vorteil. Es überrascht daher nicht, dass anorganische Nanoröhren kürzlich als Wirtmaterial von Elektroden für wiederaufladbare Batterien untersucht wurden.^[55–57]

Eine weitere faszinierende Forschungsrichtung mit einem breiten Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten ist die Katalyse. Kürzlich konnten Chen et al. zeigen, dass MoS_2 -Nanoröhren als Katalysator für die Addition von Methan an CO eine hohe Reaktivität und Selektivität aufweisen.^[58] Dieses Ergebnis ist möglicherweise sehr wichtig für den Wasserstoffzyklus mit bedeutenden Anwendungsmöglichkeiten bei der Speicherung von Kern- und Sonnenenergie. Angesichts der ermutigenden Ergebnisse sind weitere Arbeiten zur elektrochemischen, katalytischen, photochemischen und chemischen Reaktivität anorganischer Nanoröhren zu erwarten.

4. Schlussbemerkungen

Die Beobachtung, dass sich Nanopartikel von Schichtverbindungen wie MoS_2 und NiCl_2 spontan zu Nanoröhren falten, löste eine Vielzahl von Untersuchungen aus. Im Augenblick sind die dringendsten Themen die Entwicklung von Strategien zur Herstellung von Nanoröhren mit definierter Größe und Form und die Aufklärung der Einzelheiten der Struktur solcher Nanoröhren. Weiterhin müssen die physikalischen Eigenschaften und die Reaktivität dieser Nanoröhren genauer untersucht werden. Einige wichtige Anwendungen wurden vorgeschlagen, die zurzeit von verschiedenen Industriezweigen gefördert werden. Zudem wurden bereits erste Anstrengungen unternommen, um IF-Nanopartikel in der Nanotechnologie einzusetzen. Dank ihres Reichtums an chemischen und physikalischen Eigenschaften bieten diese Nanostrukturen zahlreiche, allerdings schwierig zu verwirklichende Chancen für den praktisch tätigen Nanotechnologen.

Mein Dank gilt der Minerva-Stiftung (München) und der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung für die großzügige Unterstützung meiner Arbeit. Bedanken möchte ich mich außerdem beim Gerhard M. J. Schmidt Minerva Center for Supramolecular Chemistry des Weizmann Institute.

Eingegangen am 25. März 2003 [M1651]
Übersetzt von Dr. Hans Jörg Meier, Konstanz

- [1] S. Reich, G. Leitus, R. Popovitz-Biro, *Phys. Rev. Lett.*, im Druck.
- [2] A. Rothschild, Y. Komem, A. Levakov, N. Ashkenasy, Y. Shapira, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 574.
- [3] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe in *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, Tokio, **1999**.
- [4] a) S. I. Nikitenko, Y. Koltypin, V. Markovich, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, A. Gedanken, *IEEE J. Quantum Electron. IEEE Trans. Magn.* **2002**, *38*, 2592; b) J. Xue, Z. Zhou, J. J. Wang, *J. Am. Ceramic Soc.* **2002**, *85*, 807.
- [5] S. Veprek, M. Jilek, *Vacuum* **2002**, *67*, 443.
- [6] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **1992**, *360*, 444.
- [7] a) L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne, M. Talianker, *Nature* **1993**, *365*, 113; b) M. Hershfinkel, L. A. Gheber, V. Volterra, J. L. Hutchison, L. Margulis, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1914.
- [8] N. G. Chopra, J. Luyken, K. Cherry, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science* **1995**, *269*, 966.
- [9] 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.
- [10] Y. Rosenfeld Hacohen, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloan, J. L. Hutchison, *Nature* **1998**, *395*, 336.
- [11] a) M. Nath, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4841; b) Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7623.
- [12] M. Nath, C. N. R. Rao, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3601; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3451.
- [13] M. Remskar, A. Mrzel, Z. Skraba, A. Jesih, M. Ceh, J. Demsar, P. Stadelmann, F. Lévy, D. Mihailovic, *Science* **2001**, *292*, 479.
- [14] L. Rapoport, Yu. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. R. Cohen, R. Tenne, *Nature* **1997**, *387*, 791.
- [15] M. Nath, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, *1*.

- [16] G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2446.
- [17] K. S. Coleman, J. Sloan, N. A. Hanson, G. Brown, G. P. Clancy, M. Terrones, H. Terrones, M. L. H. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11580.
- [18] M. Brorson, T. W. Hansen, C. J. H. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11582.
- [19] Y. Feldman, G. L. Frey, M. Homyonfer, V. Lyakhovitskaya, L. Margulis, H. Cohen, G. Hodes, J. L. Hutchison, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5362.
- [20] A. Zak, Y. Feldman, V. Alperovich, R. Rosentsveig, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11108.
- [21] Y. Feldman, A. Zak, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 663.
- [22] P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, *Nature* **1995**, *375*, 564.
- [23] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogel, L. Basumallick, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 604.
- [24] a) Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7623; b) R. L. D. Whitby, W. K. Hsu, C. B. Boothroyd, P. K. Fearon, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 620.
- [25] J. Chen, S.-L. Li, F. Gao, Z.-L. Tao, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1012.
- [26] R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, *16*.
- [27] a) M. Remskar, Z. Skraba, F. Cléton, R. Sanjinés, F. Lévy, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 351; b) M. Remskar, Z. Skraba, M. Regula, C. Ballif, C. R. Sanjinés, F. Lévy, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 246.
- [28] N. Sano, H. Wang, M. Chowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Amarantunga, M. Naito, T. Kanki, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 331.
- [29] P. A. Parilla, A. C. Dillon, K. M. Jones, G. Riker, D. L. Schulz, D. S. Ginley, M. J. Heben, *Nature* **1999**, *397*, 114.
- [30] R. Sen, A. Govindaraj, K. Suenaga, S. Suzuki, H. Kataura, S. Iijima, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 242.
- [31] S. Y. Hong, R. Popovitz-Biro, Y. Prior, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10470.
- [32] Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Commun.* **2001**, 2184.
- [33] C. Schuffenhauer, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1587.
- [34] J. A. Ascencio, M. Perez-Alvarez, L. M. Molina, P. Santiago, M. Jose-Yacaman, *Surf. Sci.* **2003**, *526*, 243.
- [35] a) Y. Rosenfeld Hacohen, R. Popovitz-Biro, E. Grunbaum, Y. Prior, R. Tenne, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1075; b) Y. Rosenfeld Hacohen, R. Popovitz-Biro, Y. Prior, S. Gemming, G. Seifert, R. Tenne, *PhysChemChemPhys* **2003**, *5*, 1644.
- [36] R. Popovitz-Biro, A. Twersky, Y. Rosenfeld Hacohen, R. Tenne, *Isr. J. Chem.* **2001**, *41*, 7.
- [37] R. Popovitz-Biro, N. Sallacan, R. Tenne, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1631.
- [38] M. Yada, M. Mihara, S. Mouri, M. Kuroki, T. Kijima, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 309.
- [39] A.-W. Xu, Y.-P. Fang, L.-P. You, H.-Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1494.
- [40] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* **1998**, *14*, 6160.
- [41] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L.-M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3702.
- [42] B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 281.
- [43] G. B. Saupe, C. C. Waraksa, H.-N. Kim, Y. J. Han, D. M. Kaschak, D. M. Skinner, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1556.
- [44] L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4395.
- [45] J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H.-J. Choi, P. Yang, *Nature* **2003**, *422*, 599.
- [46] Y. Li, Y. Bando, D. Golberg, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 581.
- [47] G. Seifert, T. Köhler, R. Tenne, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2497.
- [48] Y. Q. Zhu, T. Sekine, K. S. Brigatti, S. Firth, R. Tenne, R. Rosentsveig, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1329.
- [49] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, T. Frauenheim, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 146.
- [50] G. L. Frey, S. Elani, M. Homyonfer, Y. Feldman, R. Tenne, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 6666.
- [51] L. Scheffer, R. Rosentsveig, A. Margolin, R. Popovitz-Biro, G. Seifert, S. R. Cohen, R. Tenne, *PhysChemChemPhys* **2002**, *4*, 2095.
- [52] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, T. Frauenheim, *Solid State Comm.* **2000**, *115*, 635.
- [53] M. Nath, S. Kar, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 690.
- [54] L. Rapoport, N. Fleischer, R. Tenne, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 651.
- [55] M. E. Spahr, P. Stoschitzki-Bitterli, R. Nesper, O. Haas, P. Novak, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2780.
- [56] R. Dominko, D. Arcon, A. Mrzel, A. Zorko, P. Cevc, P. Venturini, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Mihailovic, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1531.
- [57] a) J. Chen, N. Kuriyama, H. Yuan, H. T. Takeshita, T. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11813; b) J. Chen, Z.-L. Tao, S.-L. Li, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2147.
- [58] J. Chen, S.-L. Li, Q. Xu, K. Tanaka, *Chem. Commun.* **2002**, 1722.