

## Nanoröhren

**VS<sub>2</sub>-Nanoröhren mit Amin-Templaten der VO<sub>x</sub>-Vorstufen und reversible Cu-Einlagerung in NT-VS<sub>2</sub>\*\***

*Helen Annal Therese, Frank Rocker, Andreas Reiber, Jixue Li, Michael Stepputat, Gunnar Glasser, Ute Kolb und Wolfgang Tremel\**

*Professor Philipp Gütlich zum 70. Geburtstag gewidmet*

Schon bald nach der Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhren<sup>[1]</sup> wurden die Schichtchalkogenide WS<sub>2</sub> und MoS<sub>2</sub> als anorganische Gegenstücke dieser Kohlenstoff-Hohlraumstrukturen beschrieben.<sup>[2]</sup> In der Folgezeit wurden Fulleren-analoge Strukturen auch für andere anorganische Verbindungen, z. B. BN,<sup>[3]</sup> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>[4]</sup> Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[5]</sup> oder Schichtchalkogenide wie TiS<sub>2</sub>,<sup>[6]</sup> NbSe<sub>2</sub><sup>[7]</sup> oder ReS<sub>2</sub> gefunden.<sup>[8]</sup> Ein allgemeines Merkmal der meisten Fulleren-analogen Strukturen ist der schichtartige Aufbau der Grundsubstanz, die sich falten oder rollen kann und nicht abgesättigte Bindungsstellen durch Verknüpfungen zwischen den Enden der einzelnen Schichten eliminiert. Mittlerweile wurden mehrere Methoden zur Synthese von Chalkogenid-Nanoröhren entwickelt. Die erfolgreichsten Verfahren sind die reduktive Sulfidierung von Oxid-Nanopartikeln mit H<sub>2</sub>S,<sup>[9]</sup> die Reduktion von Trichalkogeniden mit H<sub>2</sub>,<sup>[7]</sup> der chemische Transport mit Iod<sup>[10]</sup> und die Sulfidierung von reaktiven Metallhalogenid-Vorstufen auf Kohlenstoff-Nanoröhren als Templaten.<sup>[11]</sup> Eine Umwandlung von oxidischen Nanoröhren in ihre sulfidischen Gegenstücke unter Erhaltung ihrer Röhrenstruktur wurde bisher allerdings noch nicht beobachtet. Wir beschreiben hier erstmals die Synthese von VS<sub>2</sub>-Nanoröhren mit eingelagerten organischen Templatmolekülen durch die Sulfidierung von VO<sub>x</sub>-Vorstufen mit röhrenartiger Struktur. Diese VS<sub>2</sub>-Nanoröhren sind bemerkenswert, da VS<sub>2</sub><sup>[12]</sup> (wie auch das analoge Selenid VSe<sub>2</sub><sup>[13]</sup>) normalerweise nur als A<sub>x</sub>VS<sub>2</sub> (A = Alkalimetall, Cu) oder als „selbstintercalierte“, nichtstöchiometrische Variante V<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> existiert.<sup>[14]</sup>

Ausgangsmaterial für die Synthese der VS<sub>2</sub>-Nanoröhren (NT-VS<sub>2</sub>) waren Vanadiumoxid-Nanoröhren (NT-VO<sub>x</sub>, x ≈

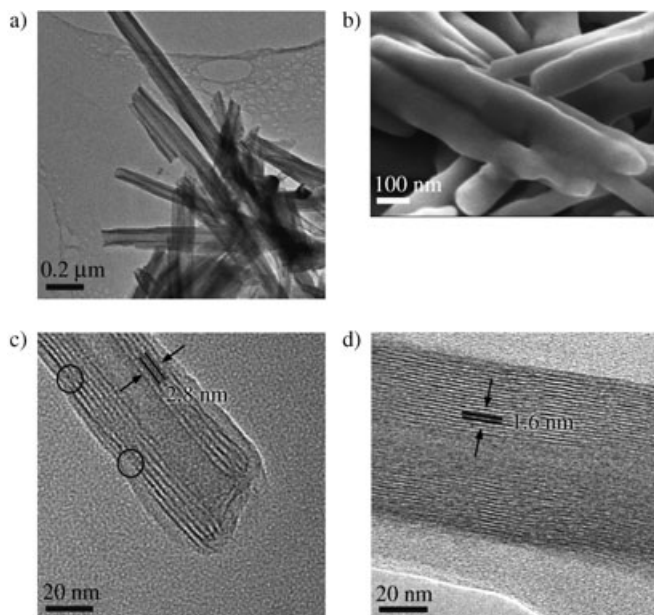
[\*] Dr. H. A. Therese, F. Rocker, A. Reiber, Prof. Dr. W. Tremel  
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie  
Johannes Gutenberg-Universität  
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)  
Fax: (+49) 6131-39-25605  
E-mail: tremel@mail.uni-mainz.de

Dr. J. Li, M. Stepputat, Dr. U. Kolb  
Institut für Physikalische Chemie  
Johannes Gutenberg-Universität  
Welderweg 11, 55099 Mainz (Deutschland)

G. Glasser  
Max Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. NT = Nanoröhre.

2.3). Ihre Synthese ist im *Experimentellen Teil* beschrieben. Abbildung 1a zeigt ein typisches Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Bild von NT-VO<sub>x</sub>, dem Hauptprodukt der Reaktion. Die Röhren sind 0.5–5 µm lang und haben einen



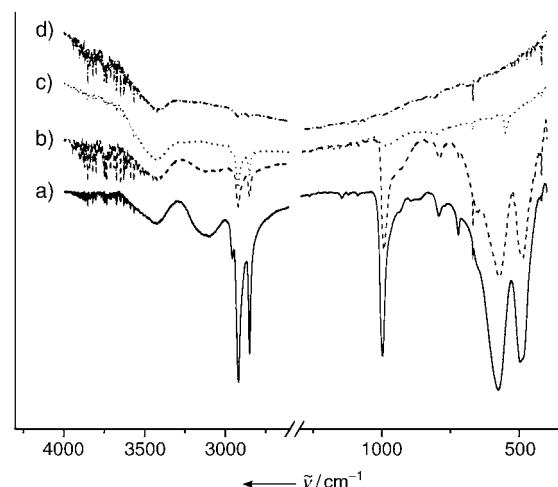
**Abbildung 1.** a) TEM-Bild von VO<sub>x</sub>-Nanoröhren (niedrige Auflösung), die als Ausgangsmaterial für die Synthese von NT-VS<sub>2</sub> eingesetzt wurden. b) SEM-Übersichtsbild von NT-VS<sub>2</sub> nach der Sulfidierung von NT-VO<sub>x</sub>. c) HR-TEM-Bild einer einzelnen VS<sub>2</sub>-Nanoröhre. Der Schichtabstand beträgt 2.8 nm, die Röhre hat eine flache Kappe und einen teilkristallinen oder amorphen äußeren Mantel. Gitterfehler sind mit einem Kreis markiert. d) HR-TEM-Bild von NT-VS<sub>2</sub>, das ausgehend von einer NT-VO<sub>x</sub>-Vorstufe mit einem C<sub>12</sub>-Amin-Templat erhalten wurde. Der Gitterabstand beträgt hier 1.6 nm.

Außendurchmesser zwischen 50 und 150 nm. Nach der Sulfidierung mit H<sub>2</sub>S bei 225 °C liegen VS<sub>2</sub>-Nanoröhren vor. Abbildung 1b zeigt ein Rasterelektronenmikroskop(SEM)-Bild des Reaktionsproduktes NT-VS<sub>2</sub>. Struktur und Morphologie der VO<sub>x</sub>-Röhren bleiben auch nach der Umwandlung vom Oxid zum Sulfid erhalten. Die SEM-Aufnahme belegt darüber hinaus die hohe Ausbeute an NT-VS<sub>2</sub>, die mit diesem Verfahren erreicht wird. Die vollständige Umwandlung zu NT-VS<sub>2</sub> konnte für NT-VO<sub>x</sub> nur mit Dodecylamin-Templaten (C<sub>12</sub>-Amin), nicht aber mit Hexadecylamin erreicht werden. Reaktionstemperaturen von mehr als 250 °C führten zum vollständigen Zusammenbruch der VS<sub>2</sub>-Röhrenstruktur.

Die Sulfidierung der VS<sub>2</sub>-Nanoröhren aus NT-VO<sub>x</sub> wird durch hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (HR-TEM) belegt (Abbildung 1c). Alle Röhren sind hohl, die meisten von ihnen offen; etwa 20 % der Röhren zeigen flache Kappen, die einen 90°-Winkel mit den äußeren Wänden der Röhre umschließen. Die flachen Kappen liefern einen zusätzlichen Hinweis darauf, dass die Struktur des NT-VO<sub>x</sub>-Ausgangsmaterials während der Sulfidierung erhalten bleibt. Die inneren VS<sub>2</sub>-Schichten der Röhren sind ebenmäßig und nahezu frei von Defekten, die äußeren VS<sub>2</sub>-Schichten sind jedoch teilweise unvollständig (Abbildung 1c), und jede VS<sub>2</sub>-Röhre ist von einem amorphen

VS<sub>2</sub>-Mantel umgeben. Darüber hinaus weisen die äußeren VS<sub>2</sub>-Schichten eine Reihe von Defekten auf, die auf eine unvollständige Umwandlung der äußeren Schicht der Oxid-Vorstufe bei der Sulfidierung zurückgeführt werden kann.

Die Abbildungen 1c und d zeigen HR-TEM-Aufnahmen von teilweise und vollständig sulfidierten VS<sub>2</sub>-Nanoröhren mit Strukturen, die Schichtabstände von ca. 2.8 bzw. 1.6 nm aufweisen. Diese Schichtabstände entsprechen den Schichtabständen in der Ausgangsverbindung, die wiederum durch die Kettenlänge der bei der NT-VO<sub>x</sub>-Synthese verwendeten Templatmoleküle vorgegeben sind. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Templatmoleküle im VS<sub>2</sub>-Produkt noch teilweise erhalten ist. Diese Hypothese wird durch die IR-Spektren (Abbildung 2) von NT-VO<sub>x</sub> vor und nach der Sulfidierung untermauert. Die IR-Spektren von NT-VO<sub>x</sub> mit Alkylamin-Templat sind in Abbildung 2a (C<sub>16</sub>-Amin) und Abbildung 2b

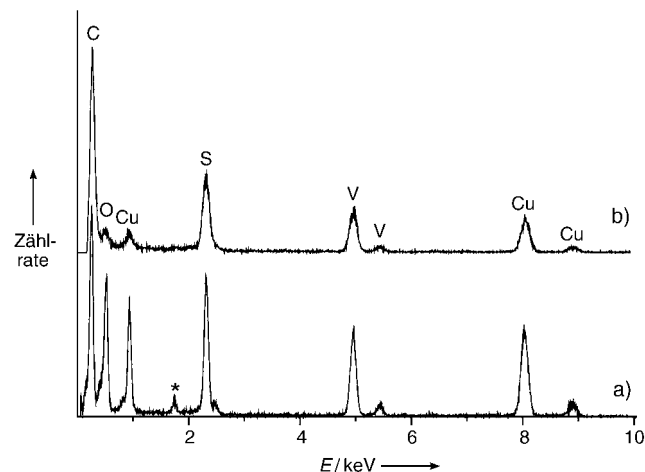


**Abbildung 2.** FT-IR-Spektren von NT-VO<sub>x</sub>-Proben vor und nach der Sulfidierung mit H<sub>2</sub>S. a) NT-VO<sub>x</sub> mit C<sub>16</sub>-Amin und b) NT-VO<sub>x</sub> mit C<sub>12</sub>-Amin (vor der Sulfidierung). c) NT-VS<sub>2</sub> mit C<sub>16</sub>-Amin und d) NT-VS<sub>2</sub> mit C<sub>12</sub>-Amin (nach der Sulfidierung).

(C<sub>12</sub>-Amin) dargestellt. Sie zeigen die charakteristischen Schwingungsbanden der Alkyl-C-C-Streckschwingungen bei 2920 und 2850 cm<sup>-1</sup>. Die charakteristischen V-O-Schwingungsbanden treten bei 991, 791, 721, 575 und 480 cm<sup>-1</sup> auf. Die Absorptionsbanden der V=O-Streck- und V-O-V-Deformationsschwingungen sind zu tieferen Frequenzen als jene von kristallinem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verschoben.<sup>[15,16]</sup> Eine neue Bande bei 721 cm<sup>-1</sup>, die sich der V-NH<sub>2</sub>-Schwingung zuordnen lässt, zeigt an, dass in NT-VO<sub>x</sub> die Aminogruppen der Templatmoleküle an Vanadiumatome gebunden sind. Chemische Analysen von NT-VS<sub>2</sub> weisen darauf hin, dass das mit C<sub>16</sub>-Amin intercalierte NT-VO<sub>x</sub> nicht vollständig umgewandelt ist – dies zeigt sich auch an der charakteristisch breiten V-O-Bande bei 990 cm<sup>-1</sup>. Die Verbindung enthält weiterhin einen Teil der intercalierten Templatmoleküle, wie sich an den Absorptionsbanden bei 2850 cm<sup>-1</sup> in Abbildung 2c ablesen lässt. Das vollständige Fehlen von VO<sub>x</sub>-Banden im Fall des mit C<sub>12</sub>-Amin templatisierten NT-VO<sub>x</sub> lässt dagegen den Schluss zu, dass hier eine vollständige Sulfidierung erreicht wird. Dabei bleibt ein Teil der Templatmoleküle erhalten (Abbildung 2d).

Die Ergebnisse der Elementaranalysen weisen zudem auf eine partielle Thermolyse ( $\text{NH}_3$ -Abgabe) des Templats während des Sulfidierungsschritts hin.

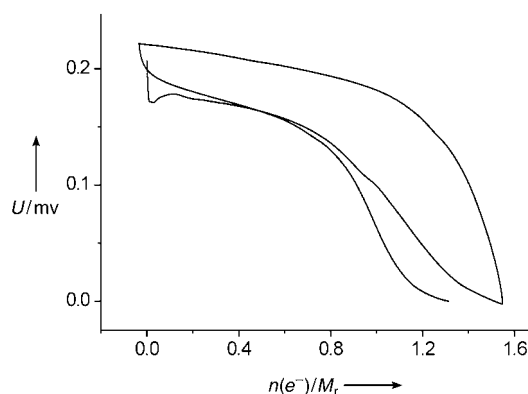
Um die Vollständigkeit der  $\text{VO}_x \rightarrow \text{VS}_2$ -Umwandlung sicherzustellen, wurden die Produkte mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert. In Abbildung 3a zeigen wir das EDX-Spektrum eines partiell sulfidierten



**Abbildung 3.** EDX-Spektrum einer einzelnen  $\text{VS}_2$ -Nanoröhre. Das Spektrum zeigt die Signale von V-, O- und S-Atomen. Die unvollständige Sulfidierung der Nanoröhre bei Verwendung des  $\text{C}_{16}$ -Amin-Templats zeigt sich an der höheren Intensität des O-Signals in (a) gegenüber dem in (b), bei dem das  $\text{C}_{12}$ -Amin-Templat verwendet wurde. Das mit (\*) markierte Signal ist auf den Detektor zurückzuführen.

dierten Produktes ( $\text{C}_{16}$ -Amin-Templat). Die EDX-Analysen zeigen einen hohen Schwefelanteil für die äußeren Bereiche der Röhre, während in den Innenbereichen ein signifikanter Sauerstoffanteil auftritt. Dieses Ergebnis belegt eindeutig, dass  $\text{VO}_x$ -Nanoröhren Schicht für Schicht zu  $\text{NT-VS}_2$  umgewandelt werden. Abbildung 3b zeigt das EDX-Spektrum einer  $\text{VS}_2$ -Nanoröhre ( $\text{C}_{12}$ -Amin-Templat). Das V/S-Verhältnis von 1:2 (Genauigkeit  $\pm 1\%$ ) ist innerhalb der Röhrenwand, unabhängig von der Strahlposition, nahezu konstant. Diese Ergebnisse zeigen, dass für das  $\text{C}_{12}$ -Amin-intercalierte  $\text{NT-VO}_x$  die Umwandlung nahezu vollständig verläuft, während sie für das  $\text{C}_{16}$ -Amin-intercalierte  $\text{NT-VO}_x$  unvollständig bleibt.

Untersuchungen zur elektrochemischen Einlagerung von Kupfer in partiell sulfidiertes  $\text{NT-VS}_2$  ergaben, dass die Kupfereinlagerung bis zu der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{0.77}\text{VS}_2$  möglich ist. Es ist bekannt, dass  $\text{NT-VO}_x$  Alkali- und Erdalkalimetalle sowie eine Reihe von Übergangsmetallen einlagern kann.<sup>[17]</sup> Untersuchungen zur chemischen Kupfereinlagerung in  $\text{NT-VO}_x$  durch Austausch der eingelagerten Template gegen Kupferionen in Lösung zeigen, dass nur eine geringe Menge (0.08 mol) Kupfer eingelagert wird, wobei die Einlagerung mit erheblichen Veränderungen in der Struktur und Morphologie der Ausgangsverbindung verbunden ist.<sup>[18]</sup> Im Unterschied dazu ist die elektrochemische Cu-Einlagerung in  $\text{NT-VO}_x$  nicht möglich. Das Spannungsprofil für den Ladungs/Entladungs-Vorgang für eine 4.4-mg-Probe von  $\text{NT-VS}_2$  ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Spannung der Ar-



**Abbildung 4.** U-I-Diagramm für einen Ladungs/Entladungs-Zyklus von  $\text{NT-VS}_2$ .  $n(e^-)$ : Menge an Elektronen in Mol,  $M_t$ : Molekulargewicht von  $\text{VS}_2$ .

beits Elektrode fällt kontinuierlich mit zunehmender Kupfereinlagerung bis zu einer Grenzzusammensetzung  $\text{Cu}_{0.77}\text{VS}_2$ . Dies entspricht einer Kapazität von  $360 \text{ mAhg}^{-1}$ . Kupfer kann in einem nachfolgenden Oxidationsschritt bis zum Erreichen einer nominellen Zusammensetzung  $\text{VS}_2$  auch wieder vollständig deintercaliert werden. Der gesamte Zyklus kann fast reversibel wiederholt werden. Die Kapazität der reversiblen Cu-Aufnahme entspricht einer spezifischen Kapazität von  $314 \text{ mAhg}^{-1}$ ; zum Vergleich: Graphit hat eine theoretische Kapazität von  $372 \text{ mAhg}^{-1}$ .<sup>[19]</sup>

Die Ursachen für die leichte Kupfereinlagerung und die hohe Kapazität von  $\text{NT-VS}_2$  im Vergleich zu anderen, nicht auf Kohlenstoff basierenden Nanoröhren könnten in der Zahl der Defekte liegen, die bei der Umwandlung von  $\text{NT-VO}_x$  zu  $\text{NT-VS}_2$  auftreten. Dies deckt sich mit Befunden für chemisch geätzte einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren<sup>[20]</sup> oder  $\text{MoS}_2$ -Nanoröhren, deren Struktur nach mechanischer Behandlung in einer Kugelmühle eine größere Zahl von Defekten aufweist.<sup>[21]</sup> In beiden Fällen zeigen die „aktivierten“ Materialien eine höhere Speicherkapazität als die der unbehandelten (nicht „aktivierten“) Materialien. Die chemische Einlagerung von Silber und Gold ist nicht möglich.  $\text{VO}_x$ -Nanoröhren, die mit Au-Kolloiden gefüllt werden können, sind stets heterogen, unabhängig von ihrem Durchmesser und ihrer Länge. Die Au-Kolloidpartikel lassen sich mit Dithiolen zu linearen Ketten verbinden und mechanisch von den  $\text{VO}_x$ -Röhren trennen.

Wir konnten zeigen, dass sich oxidische Nanoröhren, die Templatmoleküle zwischen den Schichten enthalten, unter Erhaltung der Röhrenstruktur vollständig in sulfidische Nanoröhren umwandeln lassen. Das resultierende, Amin-intercalierte  $\text{NT-VS}_2$  ist der erste Vertreter von Nanoröhren der Schichtchalkogenide, bei dem organische Moleküle zwischen die Schichten eingelagert sind. Darüber hinaus ist eine reversible Einlagerung von Kupfer in diese Chalkogenid-Nanoröhren möglich.

### Experimentelles

Vanadiumoxid-Nanoröhren wurden nach einem Sol-Gel-Verfahren mit anschließender hydrothormaler Behandlung aus Vanadium(V)-Alkoxiden und primären Aminen ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ,  $n = 12, 16$ ) erhalten.

Nach dem Waschen und Trocknen wurde NT-VO<sub>x</sub> bei 225 °C mit H<sub>2</sub>S in einem Röhrenofen sulfidiert. Die Reaktionsprodukte wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie (Siemens-D8-Pulverdiffraktometer im Reflexionsmodus, Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung), Rasterelektronenmikroskopie (LEO-1530-Feldemissions-SEM, 6 kV Extraktionsspannung) und hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (Philips TECNAI F30, Feldemissionsquelle, 300 kV Extraktionsspannung, ausgerüstet mit einem ringförmigen Hochwinkel-Dunkelfeld-Detektor, Gatan Imaging Filter und einem Detektor für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)) charakterisiert. Die IR-Untersuchungen der Proben wurde mit einem 2030-Galaxy-FT-IT-Spektrometer von Mattson Instruments, Elementaranalysen mit einem Elemental Analyzer Vario EL (Elementar Analysensysteme) durchgeführt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben zeigen keine erkennbaren Reflexe. Dies lässt den Schluss zu, dass keine langreichweitige Ordnung vorliegt. Die Elementaranalysen deuten darauf hin, dass nur ein Teil (ca. 25 %) der Templatmoleküle bei der Sulfidierung erhalten bleibt.

Die Cu-Einlagerung in die VS<sub>2</sub>-Nanoröhren wurde elektrochemisch durchgeführt. Für die Reaktionen wurden NT-VS<sub>2</sub>-Proben (4–7 mg) mit Teflon-Pulver gemörsert und verpresst mit einem Pt-Netz als Arbeitselektrode geschaltet. Ein Cu-Ring und ein Cu-Draht wurden als Gegen- und Referenzelektroden verwendet. Die Zelle wurde an der Luft in einer 1 M CuSO<sub>4</sub>-Elektrolytlösung im galvanostatischen Modus geladen und entladen.

Eingegangen am 16. Juli 2004,  
veränderte Fassung am 6. Oktober 2004

**Stichwörter:** Nanoröhren · Sol-Gel-Prozesse ·  
Templatsynthesen · Vanadium

- Gorochov, A. Willig, *J. Solid State Chem.* **1979**, 27, 267; c) F. Hulliger in *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, 5. Aufl. (Hrsg.: F. Lévy), D. Reidel, Dordrecht, **1977**.
- [15] C. Sanchez, J. Livage, G. Lucazeau *J. Raman Spectros.* **1982**, 12, 68.
- [16] J. Ryczkowski, *Catal. Today* **2001**, 68, 263.
- [17] J. M. Reinoso, H.-J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, R. Nesper, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 1724.
- [18] B. Azambre, M. J. Hudson, *Mater. Lett.* **2003**, 57, 3005.
- [19] B. Gao, A. Kleinhammes, X. P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 307, 153.
- [20] H. Shimoda, B. Gao, X. P. Tang, A. Kleinhammes, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 015502.
- [21] J. Chen, N. Kuriyama, H. Yuan, H. T. Takeshita, T. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11813.

- [1] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [2] a) R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **1992**, 360, 444; b) L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne, M. Talianker, *Nature* **1993**, 365, 113; c) Y. Feldman, E. Wasserman, D. L. Srolovitz, R. Tenne, *Science* **1995**, 267, 222.
- [3] a) M. L. Cohen, *Solid State Commun.* **1994**, 92, 45; b) E. J. M. Hamilton, S. E. Dolan, C. M. Mann, H. O. Colijn, C. A. McDonauld, S. G. Shore, *Science* **1993**, 260, 659.
- [4] 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.
- [5] S. Avivi, Y. Mastai, A. Gedanken, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4331.
- [6] J. Chen, S.-L. Li, Z.-L. Tao, F. Gao, *Chem. Commun.* **2003**, 8, 980.
- [7] a) C. N. R. Rao, M. Nath, *Dalton Trans.* **2003**, 1, 1; b) M. Nath, S. Kar, A. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, 690.
- [8] a) 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; b) M. Brorson, T. W. Hansen, C. J. H. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11582.
- [9] M. Homyonfer, B. Alpersen, Y. Rosenberg, L. Sapir, S. R. Cohen, G. Hodes, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2693.
- [10] M. Remskar, A. Mrzel, Z. Skraba, A. Jesih, M. Ceh, J. Demšar, P. Stadelmann, F. Lévy, D. Mihailovic, *Science* **2001**, 292, 479.
- [11] R. L. D. Whitby, W. K. Hsu, P. K. Fearon, N. C. Billingham, I. Maurin, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, C. B. Boothroyd, S. Firth, R. J. H. Clark, D. Collison, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2209.
- [12] G. A. Wieggers, R. van der Meer, H. van Heiningen, H. J. Klosterboer, A. J. A. Albernik, *Mater. Res. Bull.* **1974**, 9, 1261.
- [13] L. F. Schneemeyer, A. Stacy, M. J. Sienko, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2659.
- [14] a) D. W. Murphy, F. J. DiSalvo, G. W. Hull, J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 17; b) N. Le Nagard, A. Katty, G. Collin, O.