

Nanoröhren

VS₂-Nanoröhren mit Amin-Templaten der VO_x-Vorstufen und reversible Cu-Einlagerung in NT-VS₂**

*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^[1] wurden die Schichtchalkogenide WS₂ und MoS₂ als anorganische Gegenstücke dieser Kohlenstoff-Hohlraumstrukturen beschrieben.^[2] In der Folgezeit wurden Fulleren-analoge Strukturen auch für andere anorganische Verbindungen, z. B. BN,^[3] V₂O₅,^[4] Ti₂O^[5] oder Schichtchalkogenide wie TiS₂,^[6] NbSe₂^[7] oder ReS₂ gefunden.^[8] 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 H₂S,^[9] die Reduktion von Trichalkogeniden mit H₂,^[7] der chemische Transport mit Iod^[10] und die Sulfidierung von reaktiven Metallhalogenid-Vorstufen auf Kohlenstoff-Nanoröhren als Templaten.^[11] 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 VS₂-Nanoröhren mit eingelagerten organischen Templatmolekülen durch die Sulfidierung von VO_x-Vorstufen mit röhrenartiger Struktur. Diese VS₂-Nanoröhren sind bemerkenswert, da VS₂^[12] (wie auch das analoge Selenid VSe₂^[13]) normalerweise nur als A_xVS₂ (A = Alkalmetall, Cu) oder als „selbstintercalierte“, nichtstöchiometrische Variante V_{1+x}S₂ existiert.^[14]

Ausgangsmaterial für die Synthese der VS₂-Nanoröhren (NT-VS₂) waren Vanadiumoxid-Nanoröhren (NT-VO_x, 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_x , dem Hauptprodukt der Reaktion. Die Röhren sind 0.5–5 μm lang und haben einen

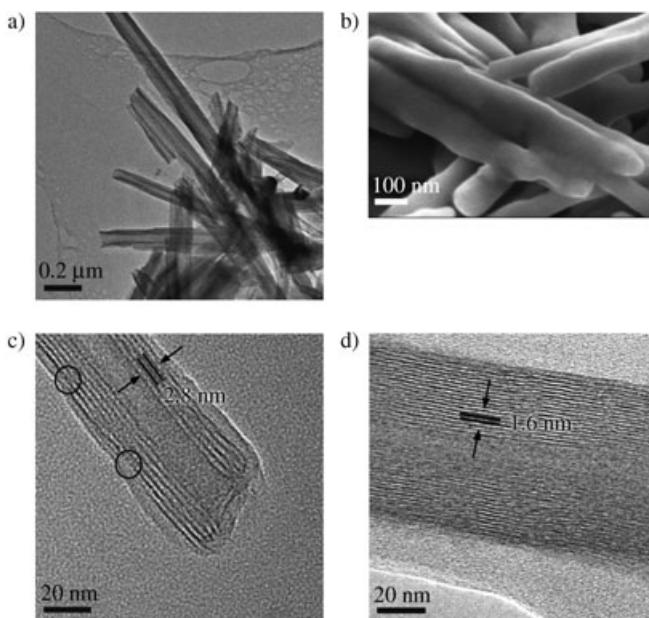


Abbildung 1. a) TEM-Bild von VO_x -Nanoröhren (niedrige Auflösung), die als Ausgangsmaterial für die Synthese von NT-VS₂ eingesetzt wurden. b) SEM-Übersichtsbild von NT-VS₂ nach der Sulfidierung von NT- VO_x . c) HR-TEM-Bild einer einzelnen VS₂-Nanoröhre. Der Schichtabstand beträgt 2.8 nm, die Röhre hat eine flache Kappe und einen teilkristallinen oder amorphen äußeren Mantel. Gitterfehler sind mit einem Kreis markiert. d) HR-TEM-Bild von NT-VS₂, das ausgehend von einer NT- VO_x -Vorstufe mit einem C₁₂-Amin-Templat erhalten wurde. Der Gitterabstand beträgt hier 1.6 nm.

Außendurchmesser zwischen 50 und 150 nm. Nach der Sulfidierung mit H₂S bei 225 °C liegen VS₂-Nanoröhren vor. Abbildung 1b zeigt ein Rasterelektronenmikroskop(SEM)-Bild des Reaktionsproduktes NT-VS₂. Struktur und Morphologie der VO_x-Röhren bleiben auch nach der Umwandlung vom Oxid zum Sulfid erhalten. Die SEM-Aufnahme belegt darüber hinaus die hohe Ausbeute an NT-VS₂, die mit diesem Verfahren erreicht wird. Die vollständige Umwandlung zu NT-VS₂ konnte für NT- VO_x nur mit Dodecylamin-Templaten (C₁₂-Amin), nicht aber mit Hexadecylamin erreicht werden. Reaktionstemperaturen von mehr als 250 °C führten zum vollständigen Zusammenbruch der VS₂-Röhrenstruktur.

Die Sulfidierung der VS₂-Nanoröhren aus NT- VO_x wird durch hochauflöste 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_x -Ausgangsmaterials während der Sulfidierung erhalten bleibt. Die inneren VS₂-Schichten der Röhren sind ebenmäßig und nahezu frei von Defekten, die äußeren VS₂-Schichten sind jedoch teilweise unvollständig (Abbildung 1c), und jede VS₂-Röhre ist von einem amorphen

VS₂-Mantel umgeben. Darüber hinaus weisen die äußeren VS₂-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 VS₂-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_x -Synthese verwendeten Templatmoleküle vorgegeben sind. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Templatsschicht im VS₂-Produkt noch teilweise erhalten ist. Diese Hypothese wird durch die IR-Spektren (Abbildung 2) von NT- VO_x vor und nach der Sulfidierung untermauert. Die IR-Spektren von NT- VO_x mit Alkylamin-Templat sind in Abbildung 2a (C₁₆-Amin) und Abbildung 2b

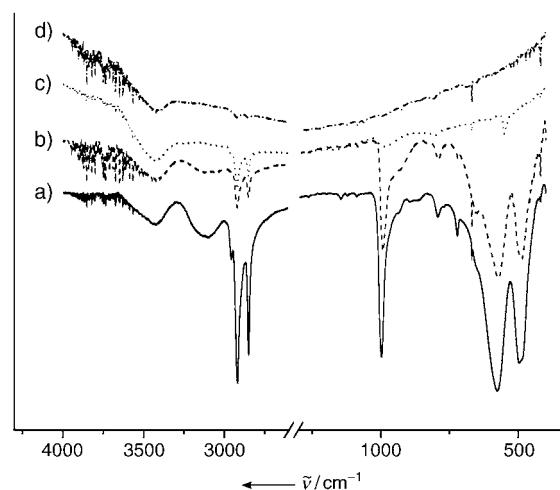


Abbildung 2. FT-IR-Spektren von NT- VO_x -Proben vor und nach der Sulfidierung mit H₂S. a) NT- VO_x mit C₁₆-Amin und b) NT- VO_x mit C₁₂-Amin (vor der Sulfidierung). c) NT-VS₂ mit C₁₆-Amin und d) NT-VS₂ mit C₁₂-Amin (nach der Sulfidierung).

(C₁₂-Amin) dargestellt. Sie zeigen die charakteristischen Schwingungsbanden der Alkyl-C-C-Streckschwingungen bei 2920 und 2850 cm^{-1} . Die charakteristischen V=O-Schwingungsbanden treten bei 991, 791, 721, 575 und 480 cm^{-1} auf. Die Absorptionsbanden der V=O-Streck- und V=O-V-Deformationsschwingungen sind zu tieferen Frequenzen als jene von kristallinem V₂O₅ verschoben.^[15,16] Eine neue Bande bei 721 cm^{-1} , die sich der V-NH₂-Schwingung zuordnen lässt, zeigt an, dass in NT- VO_x die Aminogruppen der Templatmoleküle an Vanadiumatome gebunden sind. Chemische Analysen von NT-VS₂ weisen darauf hin, dass das mit C₁₆-Amin intercalierte NT- VO_x nicht vollständig umgewandelt ist – dies zeigt sich auch an der charakteristisch breiten V=O-Bande bei 990 cm^{-1} . Die Verbindung enthält weiterhin einen Teil der intercalierten Templatmoleküle, wie sich an den Absorptionsbanden bei 2850 cm^{-1} in Abbildung 2c ablesen lässt. Das vollständige Fehlen von VO_x-Banden im Fall des mit C₁₂-Amin templatisierten NT- VO_x 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 (NH_3 -Abgabe) des Templaats 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 sulfi-

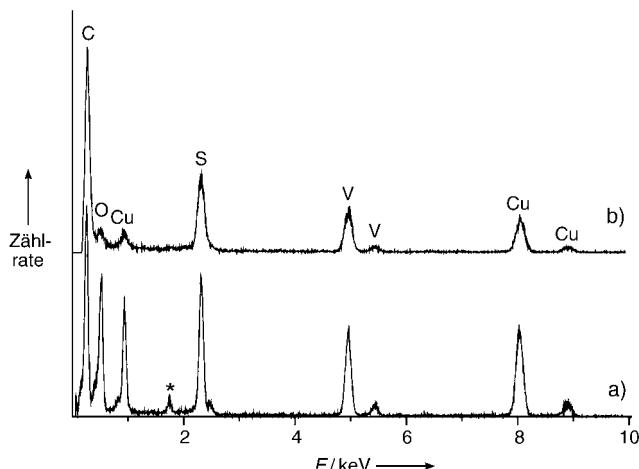


Abbildung 3. EDX-Spektrum einer einzelnen VS_2 -Nanoröhre. Das Spektrum zeigt die Signale von V-, O- und S-Atomen. Die unvollständige Sulfidierung der Nanoröhre bei Verwendung des C_{16} -Amin-Templats zeigt sich an der höheren Intensität des O-Signals in (a) gegenüber dem in (b), bei dem das C_{12} -Amin-Templat verwendet wurde. Das mit (*) markierte Signal ist auf den Detektor zurückzuführen.

derten Produktes (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 VO_x -Nanoröhren Schicht für Schicht zu NT- VS_2 umgewandelt werden. Abbildung 3b zeigt das EDX-Spektrum einer VS_2 -Nanoröhre (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 C_{12} -Amin-intercalierte NT- VO_x die Umwandlung nahezu vollständig verläuft, während sie für das C_{16} -Amin-intercalierte NT- VO_x unvollständig bleibt.

Untersuchungen zur elektrochemischen Einlagerung von Kupfer in partiell sulfidiertes NT- VS_2 ergaben, dass die Kupfereinlagerung bis zu der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.77}\text{VS}_2$ möglich ist. Es ist bekannt, dass NT- VO_x Alkali- und Erdalkalimetalle sowie eine Reihe von Übergangsmetallen einlagern kann.^[17] Untersuchungen zur chemischen Kupfereinlagerung in NT- VO_x durch Austausch der eingelagerten Tempalte 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.^[18] Im Unterschied dazu ist die elektrochemische Cu-Einlagerung in NT- VO_x nicht möglich. Das Spannungsprofil für den Ladungs/Entladungs-Vorgang für eine 4.4-mg-Probe von NT- VS_2 ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Spannung der Ar-

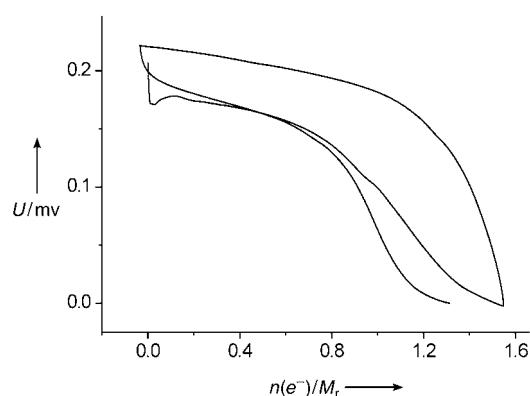


Abbildung 4. U-I-Diagramm für einen Ladungs/Entladungs-Zyklus von NT- VS_2 . $n(e^-)$: Menge an Elektronen in Mol, M_r : Molekulargewicht von VS_2 .

beitselektrode fällt kontinuierlich mit zunehmender Kupfereinlagerung bis zu einer Grenzzusammensetzung $\text{Cu}_{0.77}\text{VS}_2$. Dies entspricht einer Kapazität von 360 mAhg^{-1} . Kupfer kann in einem nachfolgenden Oxidationsschritt bis zum Erreichen einer nominellen Zusammensetzung 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 mAhg^{-1} ; zum Vergleich: Graphit hat eine theoretische Kapazität von 372 mAhg^{-1} .^[19]

Die Ursachen für die leichte Kupfereinlagerung und die hohe Kapazität von NT- VS_2 im Vergleich zu anderen, nicht auf Kohlenstoff basierenden Nanoröhren könnten in der Zahl der Defekte liegen, die bei der Umwandlung von NT- VO_x zu NT- VS_2 auftreten. Dies deckt sich mit Befunden für chemisch geätzte einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren^[20] oder MoS_2 -Nanoröhren, deren Struktur nach mechanischer Behandlung in einer Kugelmühle eine größere Zahl von Defekten aufweist.^[21] 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. 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 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 NT- VS_2 ist der erste Vertreter von Nanoröhren der Schichtchalcogenide, 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 hydrothermaler Behandlung aus Vanadium(v)-Alkaloxiden 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_x bei 225 °C mit H₂S in einem Röhrenofen sulfidiert. Die Reaktionsprodukte wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie (Siemens-D8-Pulverdiffraktometer im Reflexionsmodus, Cu_{Kα}-Strahlung), Rasterelektronenmikroskopie (LEO-1530-Feldemissions-SEM, 6 kV Extraktionsspannung) und hochauflösender 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 VS₂-Nanoröhren wurde elektrochemisch durchgeführt. Für die Reaktionen wurden NT-VS₂-Proben (4–7 mg) mit Teflon-Pulver gemörstert 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 CuSO₄-Elektrolytlösung im galvanostatischen Modus geladen und entladen.

Ein eingegangen am 16. Juli 2004,
veränderte Fassung am 6. Oktober 2004

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

- [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. McDonald, 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. Alperson, 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. Wiegers, R. van der Meer, H. van Heiningen, H. J. Kloosterboer, 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. 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. Lucaleau, *J. Raman Spectrosc.* **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.