

# Mechanische Spannung und Valenzabsättigung in Konkurrenz: Nano-Münzrollen aus Stapeln nanoskaliger Schichten\*\*

Aswani Yella, Enrico Mugnaioli, Martin Panthöfer, Ute Kolb und Wolfgang Tremel\*

Professor Arndt Simon zum 70. Geburtstag gewidmet

Niederdimensionale nanoskalige Objekte wie Nanoröhren und Nanodrähte sind in den letzten zwanzig Jahren aufgrund ihrer faszinierenden elektronischen und physikalischen Eigenschaften, die sich unmittelbar von ihrer geringeren Dimensionalität und Größenquantelungseffekten ableiten, in das Interesse von Technologie und Grundlagenforschung gerückt.<sup>[1]</sup>

Speziell die aktuellen Entwicklungen auf dem Gebiet der Nano- und Einzelschichten, z. B. bei Graphen<sup>[2]</sup> oder bei den in Schichtstrukturen kristallisierenden Übergangsmetallchalcogeniden, haben vielfältige Entdeckungen auf dem Gebiet der Festkörperphysik und Elektronik ausgelöst.<sup>[3]</sup> Die weitere Verkleinerung derartiger 2D-Objekte kann nicht nur zu starken Veränderungen der elektronischen Transporteigenschaften führen, sondern aufgrund der größeren Oberfläche und der damit verbundenen kürzeren Diffusionswege auch zu einer signifikanten Erhöhung der Reaktivität und der Fähigkeit zu Interkalationsprozessen.<sup>[4]</sup> Die Synthese solcher 2D-Nanoobjekte mit beschränkter Ausdehnung ist jedoch ein Herausforderung, da diese einen ausgesprochen hohen Anteil nicht abgesättigter Valenzen an ihrer Peripherie aufweisen.<sup>[5,6]</sup> Bedingt durch die starken, gerichteten Wechselwirkungen innerhalb der Schichten und die schwachen, ungeordneten Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten ist für ein Ensemble gegebener Teilchenzahl die Bildung eines flachen Stapels von wenigen ausgedehnten Schichten – analog zu einem Stapel von Geldscheinen (Abbildung 1, links) – gegenüber einem Stapel von vielen kleinflächigen

Schichten – analog einer Münzrolle (Abbildung 1, rechts) – energetisch bevorzugt.

Ohne äußere Einflüsse erwartet man entsprechend das Aufrollen einzelner 2D-Schichten zu Quasi-0D-Zwiebelschalenfullerenen<sup>[7]</sup> oder 1D-Nanoröhren,<sup>[8]</sup> wodurch die Zahl nicht abgesättigter Bindungen und damit die Gesamtenergie



**Abbildung 1.** Ein Vergleich aus dem täglichen Leben: Stapel aus wenigen ausgedehnten Schichten (links) und Stapel aus vielen kleinflächigen Schichtpaketen (rechts). Der Unterschied der thermodynamischen Stabilität entspricht dem monetären Gegenwert (1000 € bzw. 15.50 €).

des Systems verringert wird. Nicht zuletzt deswegen ging man lange Zeit davon aus, dass Graphen nicht im freien Zustand existieren könne und instabil bezüglich der Umwandlung in andere Kohlenstoffallotrope wie Ruß, Fullerene oder Nanoröhren sei.

Analog sind einzelne Schichtpakete der Übergangsmetall(IV)-Sulfide instabil gegenüber dem Verbiegen und zeigen daher eine große Neigung zur Bildung gekrümmter Strukturen. Dies wurde 1979, also lange vor der Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhren, erkannt.<sup>[9]</sup> So beschrieben Chianelli und Mitarbeiter kleine Ausschnitte aus MoS<sub>2</sub>-Schichten und röhrenartige Objekte, die als Katalysatoren in Hydrodesulfurierungsprozessen untersucht wurden.<sup>[9]</sup> Zehn Jahre später berichteten Divigalpitiya et al. über das Abblättern von einzelnen graphenartigen Schichten aus MoS<sub>2</sub> sowie deren Umsetzung mit organischen Verbindungen zu Hybridverbindungen mit Schichtstrukturen.<sup>[10]</sup> Kürzlich konnten Cheon und Mitarbeiter MoS<sub>2</sub>-Nanoschichten, die durch Sulfidierung von W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>-Nanostäbchen erhalten wurden, durch Absättigung von freien Valenzen mit Tensiden stabilisieren.<sup>[11]</sup> Helveg et al.<sup>[12]</sup> berichteten, dass einzelne MoS<sub>2</sub>-Schichten auf einer rekonstruierten Au(111)-Oberfläche hergestellt werden können, und sie untersuchten mit Rastertunnelmikroskopie auf atomarer Ebene die Struktur solcher dreieckiger MoS<sub>2</sub>-Nanokristalle in Abhängigkeit von deren Größe.<sup>[13]</sup>

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

Dr. E. Mugnaioli, Dr. U. Kolb  
Institut für Physikalische Chemie  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
Welderweg 11, 55099 Mainz (Deutschland)

[\*\*] Diese Untersuchungen wurden im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1165 „Nanodrähte und Nanoröhren: von kontrollierter Synthese zur Funktion“ durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt. A.Y. dankt POLYMAT, der Graduiertenschule der Exzellenz des Landes Rheinland-Pfalz für ein Stipendium. Wir danken G. Glasser für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und dem Materialwissenschaftlichen Zentrum (MWFZ) in Mainz.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905542> zu finden.

Hier beschreiben wir ein neues Konzept zur Stabilisierung ebener graphenartiger Schichten von Metall(IV)-Chalkogeniden mit kleinen Flächen ( $\varnothing \approx 50$  nm) in Nano-„Münzrollen“, durch eine innere Störung – eine Strukturspannung – welche die Bildung von aufgerollten Objekten<sup>[14]</sup> oder Nanoröhren vollständig unterbindet.

Der erste Schritt bei der Synthese von Nano-Münzrollen besteht in der Kontrolle der Kristallstruktur der 1D-Nanoobjekte durch geeignete Dotierung. Da nanoskalige Metall(IV)-Chalkogenide (Metall = Nb, Mo, W, Re, Sn) durch reduktive Sulfidierung der entsprechenden nanoskaligen Oxide zugänglich sind,<sup>[15]</sup> ergibt sich ein Zugang zu geeignet dotierten Metall(IV)-Chalkogeniden über geeignet (statistisch oder geordnet) dotierte nanoskalige Oxide.

Der hier gewählte Ansatz beruht auf Kern-Schale-Nanodrähten aus einem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Kern und einer W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>-Schale (siehe die Hintergrundinformationen). Nioboxid-Nanodrähte wurden in einem Sol-Gel-Prozess ausgehend von Ammoniumniob(V)-oxalat, Zitronensäure und Hexadecylamin hergestellt. Als Produkt wurden weitgehend einzelne Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nanodrähte mit 150–250 nm Länge und 5–50 nm Durchmesser erhalten. Weitere kristalline Phasen liegen Pulver-Röntgenbeugungsdaten zufolge nicht vor (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen).

TEM-Untersuchungen zeigen, dass die Nanodrähte nicht gleichmäßig aufgebaut sind, sondern aus einer Vielzahl kleinerer Partikel bestehen, die entlang ihrer Längsachse aufgereiht sind (Abbildung 2a). Die Aggregation kleinerer Partikel zu den beobachteten Nanodrähten ist auf den strukturdirigierenden Einfluss des Tensids zurückzuführen. Nach dem Kalzinieren (550 °C, 1 h) wird die Bildung größerer Aggregate beobachtet (Abbildung 2b). HRTEM-Untersuchungen der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nanodrähte direkt nach der Synthese (Abbil-

dung 2c) wie auch nach dem Kalzinieren (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen) zeigen, dass alle Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nanodrähte in Richtung ihrer kristallographischen *c*-Achse wachsen (Abbildung 2c). Eine wie bei V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf die Interkolation des Tensids deutende Aufweitung der Schichtabstände<sup>[16]</sup> ist nicht zu beobachten.

Im nächsten Syntheseschritt werden die Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nanodrähte in Ethanol dispergiert, mit WCl<sub>6</sub> versetzt und zum vollständigen Auflösen des WCl<sub>6</sub> etwa 15 min mit Ultraschall behandelt. Nach Solvothermalbehandlung wird ein bläulicher Niederschlag beobachtet, der durch Filtration gesammelt und mit Ethanol gewaschen wird. Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen (Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen) belegen die Bildung von W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>. TEM-Aufnahmen (Abbildung 2c) zeigen, dass die Nioboxid-Nanodrähte derart mit Wolframoxid bedeckt sind, dass die im Zwischenprodukt vorhandenen Poren nicht mehr auftreten. Dies deutet auf das Auffüllen dieser Poren mit Wolframoxid hin. Die HRTEM-Aufnahme in Abbildung 2d zeigt, dass die Nioboxid-Nanodrähte mit Wolframoxid beschichtet sind. Mithilfe von elementdispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie wurden sowohl Niob als auch Wolfram nachgewiesen (Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen).

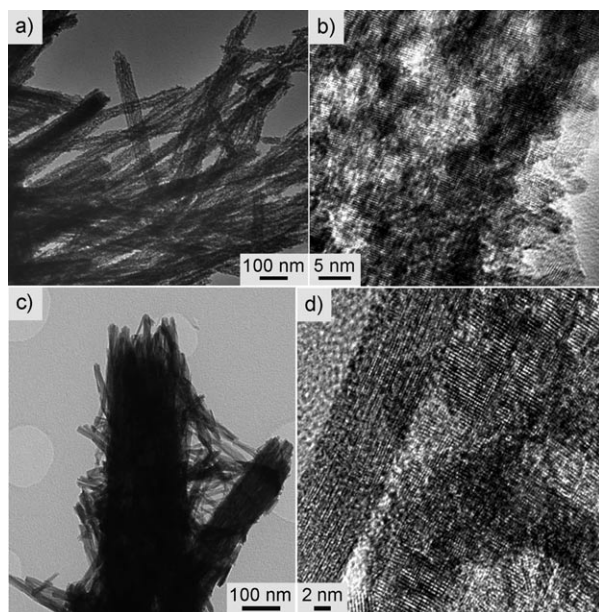
Die entstandenen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>-Nanodrähte wurden analog zur Reaktionsführung in Lit. [15] durch Aufheizen in einer Ar-Atmosphäre auf 840 °C und eine anschließende 30-minütige Behandlung mit H<sub>2</sub>S sulfidiert. Die Umwandlung von Oxid in Sulfid erfolgt ähnlich wie bei der Herstellung von WS<sub>2</sub>-Nanoröhren und führt zu Nb-W-S-Kompositnanoobjekten. Das Produkt dieser Umsetzung enthält ausschließlich 1–8 µm lange Säulen aus MS<sub>2</sub>-Plättchen mit Durchmessern von 40 bis 60 nm (Abbildung 3a und b); MS<sub>2</sub>-Nanoröhren werden nicht gebildet.

Die Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchungen belegen die vollständige Sulfidierung (Abbildung 3c). HRTEM- und EDX-Analysen (Abbildung 3d) sowie STEM-Aufnahmen (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen) bestätigen die vollständige Umwandlung der oxidischen Nanodrähte in sulfidische Nano-Münzrollen der Zusammensetzung Nb<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> mit  $x = 0.3$  (gemäß EDX, Fehler ca. 0.05).

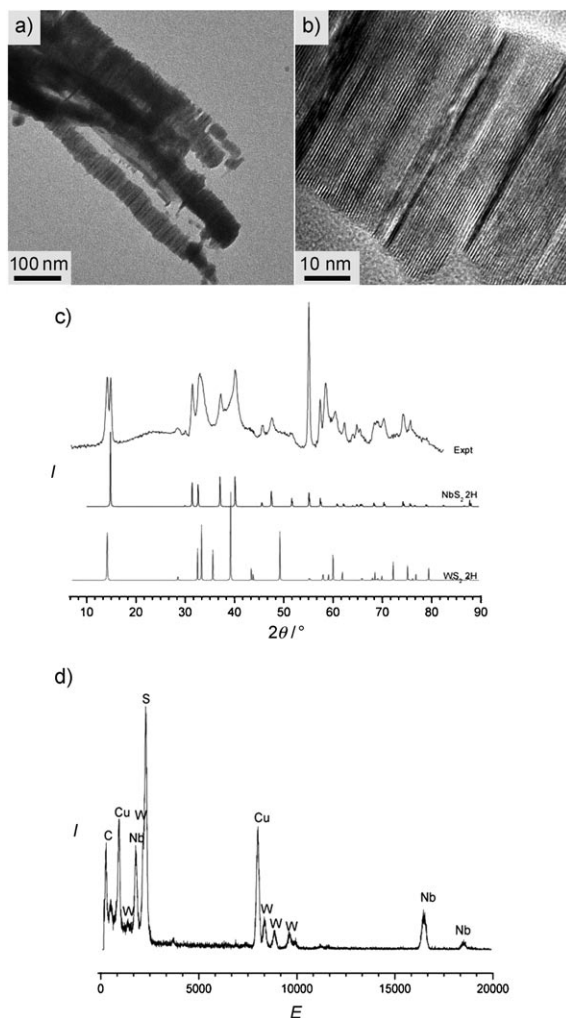
Wie Abbildung 3a zu entnehmen ist, weisen die Nano-Münzrollen eine sehr einheitliche Morphologie auf. Aus den HRTEM-Aufnahmen ist klar ersichtlich, dass die Nano-Münzrollen gänzlich anders aufgebaut sind als die bekannten Schichtchalkogenide mit ihren gekrümmten Schichten. Es finden sich Stapel kleiner Schichtpakete, die sich senkrecht zu der Wachstumsrichtung der Nanoröhren stapeln (Abbildung 3d). Innerhalb der Pakete werden Schichtabstände von 0.64 nm beobachtet. Dieser Wert ist etwas größer als der Abstand der (002)-Netzebenenachsen von 2H-MS<sub>2</sub> (M = Mo, W).

Entlang der Längsachse der Nano-Münzrollen werden parallel orientierte, plättchenförmige Segmente beobachtet, die sich nahezu regelmäßig abwechseln. Innerhalb dieser Segmente sind die Schichten eben, auf einer Längenskala von etwa 5 nm werden jedoch Krümmungen zwischen den einzelnen Segmenten beobachtet (Abbildung 3d).

Zur Klärung der Frage, ob die Bildung von Schichtpaketen auf eine Phasentrennung zwischen NbS<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub> zu-



**Abbildung 2.** Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>-Nanodrähte: a) TEM-Aufnahme und b) HRTEM-Aufnahme der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nanodrähte nach dem Sol-Gel-Prozess; c) TEM- und d) HRTEM-Aufnahmen der Kern-Schale-Nanodrähte.

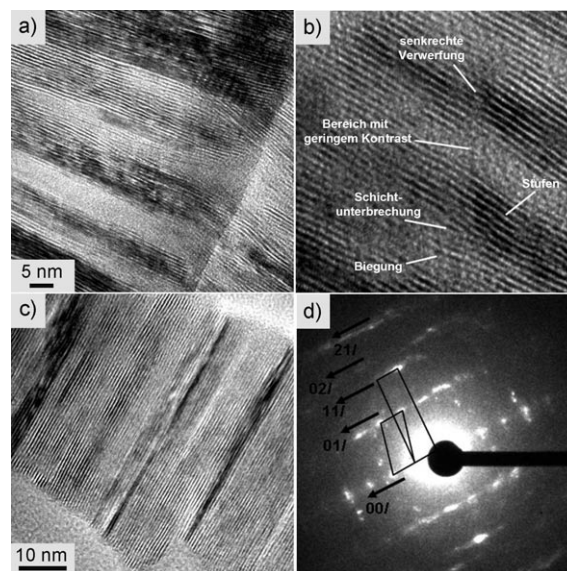


**Abbildung 3.** Charakterisierung der Nano-Münzrollen: a) TEM-Aufnahme nach Sulfidierung der  $\text{Nb}_2\text{O}_5@W_{18}\text{O}_{49}$ -Nanodrähte. b) HRTEM-Aufnahme der Nano-Münzrollen. c) Gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) und simulierte Strichdiagramme von  $\text{MS}_2 \cdot 2\text{H}$  ( $M = \text{Nb}, \text{W}$ ), d) EDX-Analyse (Kupfer- und Kohlenstoff stammen aus dem TEM-Netzchen).

rückgeführt werden kann, wurden zusätzliche EDX-Linienanalysen durchgeführt. Entlang jeder gewählten Abtastlinie wurden dabei Niob und Wolfram nachgewiesen, die Verteilung beider Elemente ist jedoch nicht homogen (Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen). Als Folge der als „mismatch strain“ bekannten, mechanischen Strukturspannung zwischen  $\text{NbS}_2$  und  $\text{WS}_2$  bestehen die Nano-Münzrollen vielmehr aus Segmenten von wolframreichen Niobsulfid und niobreichen Wolframsulfid. Dieser Befund ist in Einklang mit den deutlichen Abweichungen der Gitterparameter von  $\text{NbS}_2$ - $\text{MoS}_2$ -Mischungen von der Vegard-Regel in der Volumenphase.<sup>[17]</sup> Bei detaillierter Betrachtung zeigen sich in den HRTEM-Aufnahmen diffuse Krümmungen und Verwerfungen, deren Anzahl und Ausmaß an den Kanten der Nano-Münzrollen zunehmen (Abbildung 4b), während die Säulenform des gesamten Objekts ungestört bleibt. Dies verwundert umso mehr, als zahlreiche dieser Verwerfungen,

Schichtunterbrechungen, Scherbrüche und Abschnitte von geringem Streukontrast zu beobachten sind.

Die Bildung all dieser Defekte kann durch die große Gitterfehlانpassung und die resultierende Strukturspannung zwischen  $\text{NbS}_2$  und  $\text{WS}_2$  während des Kristallwachstums erklärt werden. Ein zusätzlicher Hinweis auf das Vorliegen von mechanischer Spannung infolge Gitterfehlانpassung sind die starken Kontrastunterschiede zwischen den jeweils ca. 5 nm langen Segmenten (Abbildung 4c). Abschnitte mit geringem



**Abbildung 4.** HRTEM-Aufnahmen der Nano-Münzrollen: a,b) Aufnahmen mit hoher Auflösung zeigen das Biegen der Schichten entlang der Segmente. c) Periodische Kontrastwechsel entlang der Längsachse. d) Streubild im Nano-Elektronenbeugungsmodus.

Kontrast belegen, dass die Schichten orthogonal zur optischen Achse verbogen werden können, sodass der Streukontrast in den HRTEM-Bildern verloren geht. Demzufolge ist der nahezu periodische Kontrast entlang der Längsachse der Nano-Münzrollen durch eine Gitterverzerrung als Folge einer Strukturspannung zu erklären.

Das Streubild einer Nano-Münzrolle aus Abbildung 3d im Nano-Elektronenbeugungsmodus (Abbildung 4d) ist die Überlagerung der Streubilder zweier unterschiedlicher, benachbarter Stapel. Die  $00l^*$ -Linie ist sauber aufgelöst, woraus zu schließen ist, dass die Normalenvektoren der Netzebenen (001) aller Segmente einer Nano-Münzrolle nahezu parallel sind. Senkrecht dazu werden Abstände zwischen den Bragg-Maxima beobachtet, die mit unterschiedlichen Orientierungen eines rhomboedrischen Gitters in Einklang zu bringen sind. Demnach ist die Schichtenfolge A-B-C, und die Segmente können entlang  $[001]$  frei rotieren.

Für das Entstehen der Nano-Münzrollen aus den mit Wolframoxid beschichteten Nioboxid-Nanodrähten sind zwei Ursachen denkbar: 1) die hohe Dotierung von Niobsulfid mit Wolfram. Die resultierende Strukturspannung verhindert die Bildung von Nanoröhren; 2) der Einfluss der den Nioboxid-



Nanodrähten zugrundeliegenden Nioboxid-Nanopartikel. Vermutung (1) wird dadurch gestützt, dass vergleichbare Niobsulfid-Nanoobjekte nicht aus reinen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Nanodrähten herstellbar sind (Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen).

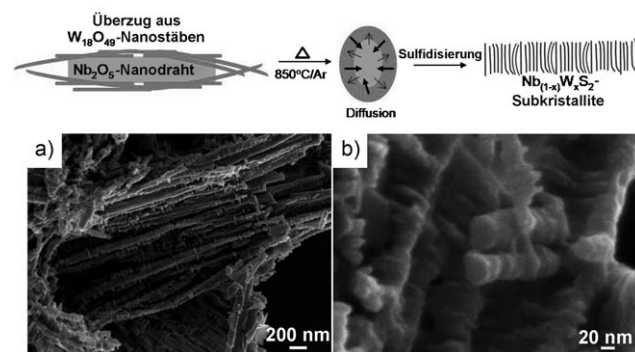
Demzufolge könnte die Bildung der Nano-Münzrollen als ein Mechanismus betrachtet werden, die Oberflächenenergie zu reduzieren und gleichzeitig der Strukturspannung, die durch die Gitterabweichung zwischen  $\text{NbS}_2$ - und  $\text{WS}_2$ -Schichten entsteht, auszuweichen.

In diesem Fall deuten zwei Hinweise darauf hin, dass die Bedeutung der Strukturspannung als strukturdirektierender Faktor diejenige der nicht abgesättigten Valenzen übersteigt: 1) die Schichten sind radial, d.h. senkrecht zur Wachstumsrichtung gekrümmt (Abbildung 4a.). Da die Dotierung von  $\text{NbS}_2$  mit  $\text{WS}_2$  und damit die Bildung einer fehlgeordneten Phase  $\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  zu Strukturspannung führt, ist das Stapeln einzelner Schichten energetisch gegenüber einem Aufrollprozess, der zur Bildung von Zwiebelschalenfullerenen oder Nanoröhren führen würde, bevorzugt. Durch eine ortsabhängige Variation der Zusammensetzung, d.h. eine partielle Entmischung, kann zusätzlich die Strukturspannung an der Schnittstelle verringert werden, ohne dass ein (struktureller) Defekt entsteht. Demzufolge wird während des Wachstumsprozesses die Strukturspannung dadurch vermindert, dass Segmente mit unterschiedlicher Zusammensetzung  $\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  gebildet werden. EDX-Linienanalysen belegen eindeutig, dass Niob und Wolfram zwar an jedem Punkt eines Schichtpakets nachweisbar sind, gleichzeitig aber in ihrer Verteilung variieren. Bedingt durch die laterale Auflösung der Methoden erscheinen daher die Nano-Münzrollen in der EDX-Spektroskopie homogen, aber heterogen in der Röntgenbeugung, d.h. hier tritt  $\text{NbS}_2$  neben  $\text{WS}_2$  auf. Aufgrund der unterschiedlichen lateralen Gitterparameter von  $\text{NbS}_2$  und  $\text{WS}_2$  führt die Strukturspannung zu einer wesentlichen energetischen Destabilisierung, sodass sowohl die Zusammensetzung als auch die Morphologie entsprechend angepasst werden.

Die Strukturspannung infolge Gitterfehlanpassung wird vielfältig eingesetzt, um die Strukturbildung auf der Nanometerebene zu beeinflussen. Bereits vor über zehn Jahren haben Untersuchungen an den sogenannten „Misfit-Layer-Compounds“ des  $(\text{AQ})_n(\text{MQ}_2)_m$ -Typs ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Ba}$ ;  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Rh}$ ;  $\text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) zu einer neuen Sichtweise auf kristalline Festkörper geführt und eine intensive Fortentwicklung des „superspace concept“ in der modernen Kristallographie ausgelöst.<sup>[18]</sup> Im Unterschied zu der verbleibenden, unsymmetrischen Strukturspannung als Folge der Gitterfehlanpassung zwischen den isotypen Komponenten  $\text{NbS}_2$  und  $\text{WS}_2$  in  $\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ -Nano-Münzrollen ist die Strukturspannung in dieser Verbindungsklasse auf die Fehlanpassung zwischen den Schichten zweier Verbindungen zurückzuführen, die in unterschiedlichen Strukturen kristallisieren ( $\text{AQ}$ : Kochsalz-Typ,  $\text{MQ}_2$ : Molybdänit-Typ).

Der Großteil des Produkts besteht aus den oben genannten Nano-Münzrollen mit ihrer charakteristischen Zick-Zack-Oberflächenstruktur (Abbildung 5a,b). Hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (HRSEM) belegen eindeutig, dass diese aus Stapeln hexagonaler Plätt-

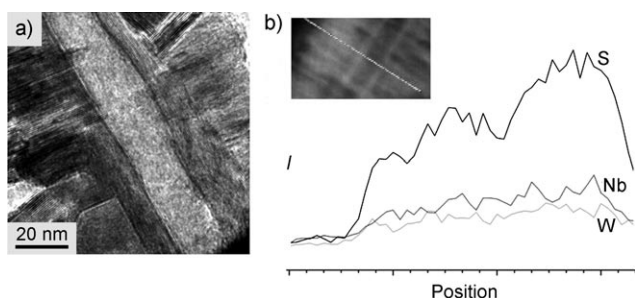
chen bestehen (Abbildung 5b). Die Zick-Zack-Oberflächenstruktur ist vermutlich auf die Verschiebung einzelner Schichten oder Segmente innerhalb der Stapel zurückzuführen.



**Abbildung 5.** Oben: Bildungsmechanismus der Nano-Münzrollen: Mit  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  beschichtete  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Nanodrähte. Links: Querschnitt eines Kern-Schale-Nanodrahts zur Veranschaulichung des Ausgleichs des Konzentrationsgradienten durch Diffusion von W-Atomen aus der  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Schale in den  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Kern und umgekehrt. Mitte: Bildung von  $\text{Nb}_{(1-x)}\text{W}_x\text{S}_2$ -Nano-Münzrollen aus Körnern mit unterschiedlicher Orientierung während der Sulfidierung der oxidischen Nanodrähte. Rechts: Die Bildung der Nano-Münzrollen wird mit dem Wachstum neuer  $\text{Nb}_{(1-x)}\text{W}_x\text{S}_2$ -Kristallite im begrenzten Raum zwischen zwei größeren Segmenten abgeschlossen. Unten: REM-Aufnahmen der Nano-Münzrollen senkrecht (a) und parallel (b) zur Längsachse. Die Knickstellen sind deutlich erkennbar.

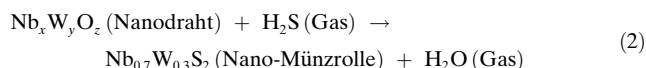
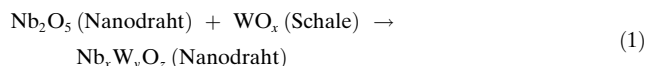
Ähnlich den mit Nb dotieren  $\text{WS}_2$ -Nanoröhren, die von Walton et al.<sup>[19]</sup> beschrieben wurden, bestehen die Nano-Münzrollen aus Niobsulfid und Wolframsulfid. Dies ist auf die Diffusion von Wolfram in die Nioboxid-Nanodrähte (oder von Niob in die Wolframoxid-Schicht) während des Aufheizens auf  $850^\circ\text{C}$  zu erklären. Als Folge besetzen W-Atome dann entweder direkt die Positionen von Niob in den  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Nanodrähten oder Leerstellen an den Korn- oder Kristallitgrenzen der Nanopartikel in den Nanodrähten, sodass zunächst eine ternäre  $\text{W}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ -Phase gebildet wird.

Mit zunehmendem Wolfram-Anteil in den oxidischen Nanodrähten entstehen auch weitere interessante Nanoobjekte. Abbildung 6 zeigt mit nadelförmigen Nanopartikeln dekorierte Nanoröhren, deren Morphologie die Vermutung nahelegt, dass hexagonale Plättchen auf einer mehrwandigen Nanoröhre gewachsen sind. EDX-Analysen der Nanoröhren-Komponente bestätigen das gleichzeitige Vorliegen von Wolfram und Niob. Da die dekorierten Nanoröhren ausgehend von mit Wolframoxid beschichtetem Nioboxid hergestellt wurden, wäre zu erwarten, dass den beobachteten Objekten eine  $\text{NbS}_2$ -Nanoröhre zugrundeliegt, die mit  $\text{WS}_2$ -Schichten ummantelt ist. Erstaunlicherweise zeigen EDX-Linienanalysen jedoch, dass die Nanoröhre eher als wolframreich anzusehen ist, während die Schichten die Zusammensetzung  $\text{Nb}_{0,67}\text{W}_{0,33}\text{S}_2$  aufweisen. Wurden Nioboxid-Nanodrähte mit großen Mengen an Wolframoxid beschichtet, so entstand beim Aufheizen auf  $850^\circ\text{C}$  ein Oxid mit hohem Wolframanteil, das sich während der Sulfidierung entmischt, sodass das Reaktionsprodukt aus wolframreichen  $\text{MS}_2$ -



**Abbildung 6.** Dekorierte Nanoröhren: a) HRTEM-Aufnahme einer Nanoröhre, synthetisiert ausgehend von Nioboxid-Nanodrähten mit einem hohen Wolframoxid-Anteil. Die Sulfidierung führt zu einer Entmischung in wolframreiche Nanoröhren, die mit Blättchen einer ternären  $\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ -Phase dekoriert sind. b) EDX-Linienanalysen eines solchen Objekts (Einschub: Aufnahme des untersuchten Bereichs).

Nanoröhren besteht, die mit Schichten einer ternären  $\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ -Phase dekoriert sind. Daraus ist zu schließen, dass dem Metalloxid in der Schale der Kern-Schale-Vorstufe eine Schlüsselrolle bei der Bildung der Nano-Münzrollen zukommt, die sich mit den Reaktionen (1) und (2) zusammenfassen lässt.



Demzufolge entstehen Nano-Münzrollen in einer temperaturgesteuerten Oxid-Sulfid-Umwandlung, um die infolge einer Gitterfehlانpassung auftretende Strukturspannung zu vermindern.

Wir haben gezeigt, wie „Nano-Münzrollen“, also Stapel kleinflächiger, graphenanaloger (und metallischer)  $\text{MS}_2$ -Schichtsegmente, durch orts aufgelöstes Dotieren der Ausgangsverbindungen hergestellt werden können. Werden ca. 30 % des Niobs in der Nioboxid-Vorstufe durch Wolfram ersetzt, so führt die Strukturspannung als Folge der Gitterfehlانpassung zwischen  $\text{NbS}_2$  und  $\text{WS}_2$  zur Bildung solcher Stapel anstelle der erwarteten  $\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  Nanoröhren. Bei höherem Wolfram-Anteil (ca. 50 %) führen die gleichen Reaktionsbedingungen zur Bildung wolframreicher  $\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ -Nanoröhren, die mit niobreichen  $\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ -Plättchen dekoriert sind. Demzufolge sind nanostrukturierte Niob-Wolfram-Mischoxide der entscheidende Faktor bei der Synthese gestapelter Nanoobjekte, die aufgrund der kurzen Diffusionspfade für potenzielle Interkalate in verschiedenen Anwendungen, z.B. Lithiumionen-Batterien, interessant sein könnten. Es ist zu erwarten, dass Interkalation und Deinterkalation von Lithiumionen in derartigen Stapelsystemen leichter und schneller erfolgen als bei  $\text{MS}_2$ -Zwiebelschalenfulleren, -Nanoröhren oder im Volumenmaterial. Weiterhin

ist denkbar, dass die große spezifische Oberfläche und der große Anteil von Atomen an der Grenzfläche zu hohen Aktivitäten in heterogenkatalysierten Prozessen führt. Entsprechende Untersuchungen sind Gegenstand laufender Forschungsarbeiten.

Eingegangen am 4. Oktober 2009,  
veränderte Fassung am 25. Januar 2010  
Online veröffentlicht am 12. März 2010

**Stichwörter:** Metallchalkogenide · Nanodrähte · Nanoröhren · Niobsulfid · Wolframsulfid

- [1] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2. Aufl., **2008**.
- [2] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [4] *Intercalated Layered Materials* (Hrsg.: F. A. Levy), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1979** (Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures Series).
- [5] a) W. Tremel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2311–2315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2175–2179; b) R. Tenne, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 103–111.
- [6] a) J. Zhang, J. M. Soon, K. P. Loh, J. Yin, J. Ding, M. B. Sullivan, P. Wu, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2370–2376; b) A. Vojvodic, B. Hinemann, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 125416.
- [7] L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne, M. Talianker, *Nature* **1993**, *365*, 113–114.
- [8] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, *Science* **1995**, *267*, 222–225.
- [9] R. R. Chianelli, E. Prestridge, T. Pecorano, J. P. DeNeufville, *Science* **1979**, *203*, 1105–1107.
- [10] W. M. R. Divigalpitiya, R. F. Frindt, S. R. Morrison, *Science* **1989**, *246*, 369–371.
- [11] J.-W. Seo, Y.-W. Jun, S. W. Park, H. Nah, T. Moon, B. Park, J.-G. Kim, Y. J. Kim, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8984–8987; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8828–8831.
- [12] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 951–954.
- [13] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, S. Helveg, H. Topsøe, B. S. Clausen, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 53–58.
- [14] O. G. Schmidt, K. Eberl, *Nature* **2001**, *410*, 168.
- [15] a) A. Rothschild, J. Sloan, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5169–5179; b) H. A. Therese, J. Li, U. Kolb, W. Tremel, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 67–72; c) H. A. Therese, N. Zink, U. Kolb, W. Tremel, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1133–1137.
- [16] H. A. Therese, F. Røcker, A. Reiber, J. Li, M. Stepputat, G. Glasser, U. Kolb, W. Tremel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 267–270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 262–265.
- [17] U. Hotje, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2467–2474.
- [18] G. A. Wiegiers, *Prog. Solid State Chem.* **1996**, *24*, 1–139.
- [19] Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, S. Firth, M. Terrones, R. J. H. Clark, H. W. Kroto, D. R. Walton, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 15–21.