

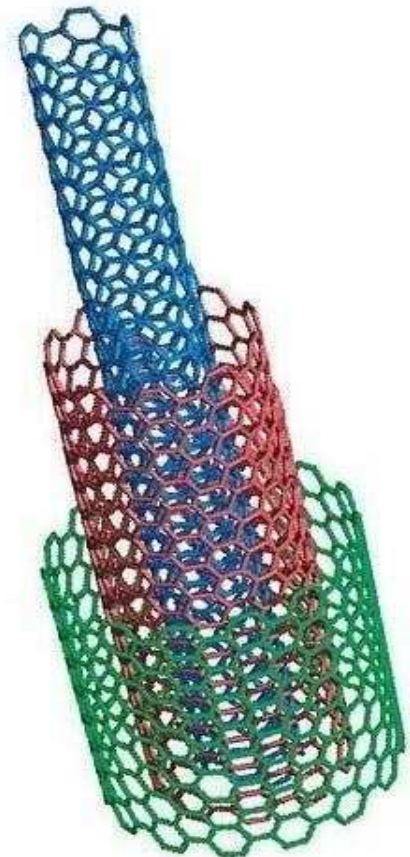
Fortschritte bei der Synthese anorganischer Nanoröhren und Fulleren-artiger Nanopartikel

Seminarvortrag
zum anorganischen Kolloquium
im WS 2006/2007

Quelle: Reshef Tenne, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 5280-5289

Eder Andreas

Regensburg, 21. Dezember 2006



Übersicht

1. Einleitung
2. Fortschritte bei der Festkörpersynthese von anorganischen Nanoröhren
 - a) Metaldichalkogenide
 - b) Metaldihalogenide
 - c) Oxid-und Hydroxidnanoröhren
3. Eigenschaften von anorganischen Nanoröhren und mögliche Anwendungen

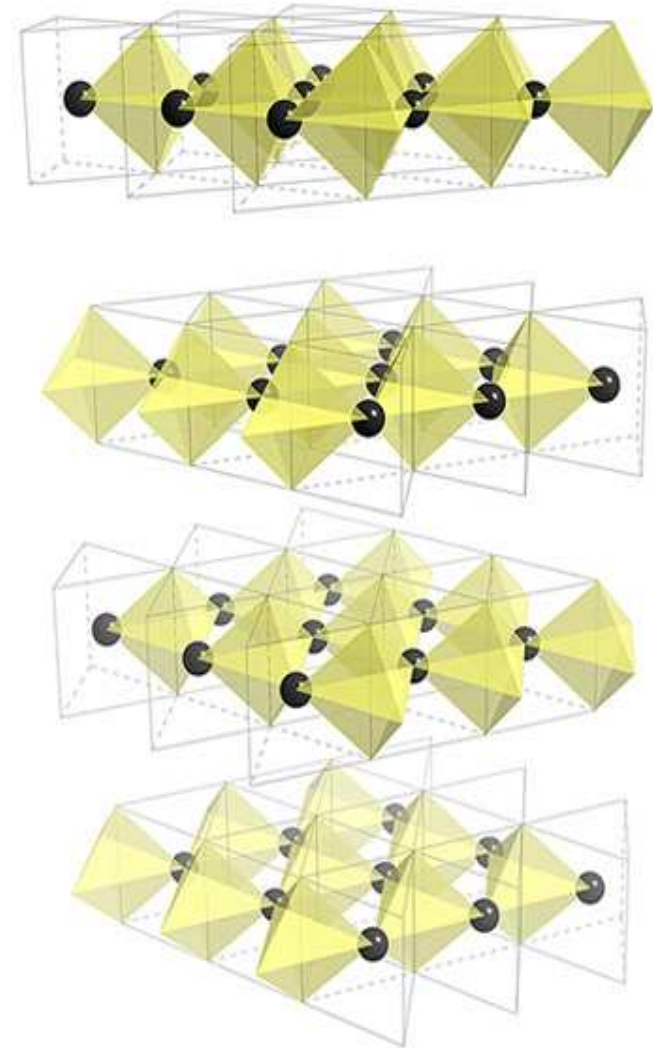
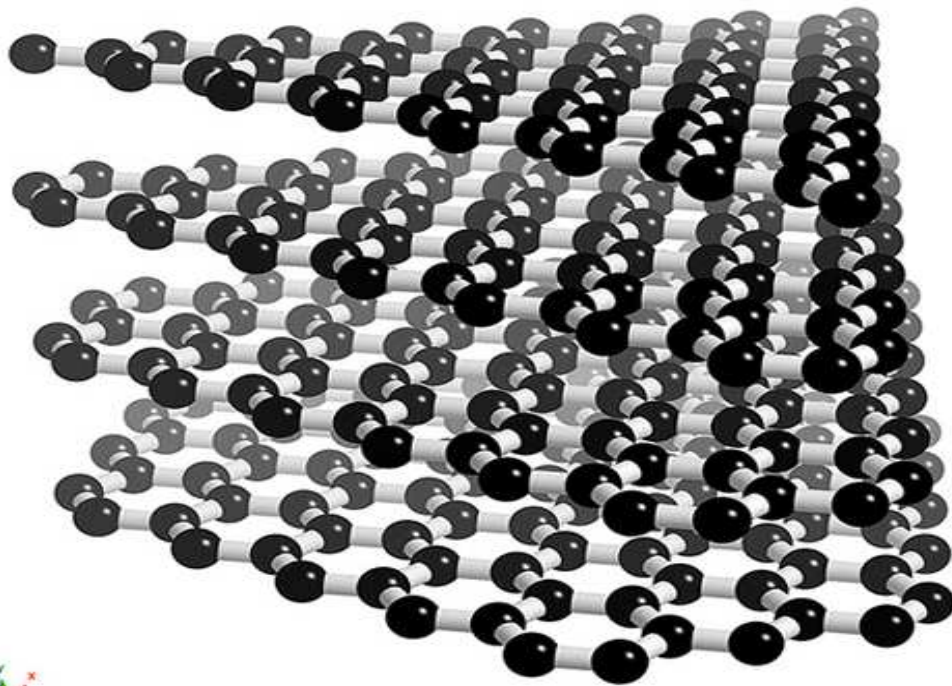
1. Einleitung

„Führen die reduzierten Dimensionen der Nanopartikel zu einem neuem Kristallmotiv oder vielleicht zu neuen physikalischen Phänomenen?“⁽¹⁾

Schichtverbindungen für die Synthese von Nanomaterialien

Bsp: Graphit und MoS₂

⁽¹⁾[Reshef Tenne, Angew. Chem., 2003, 115, 5280]

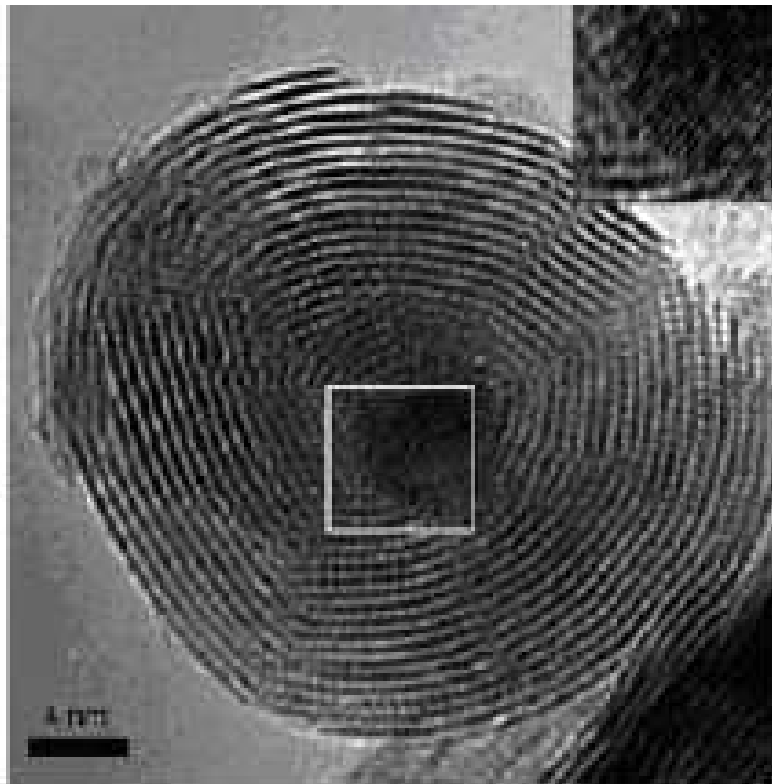
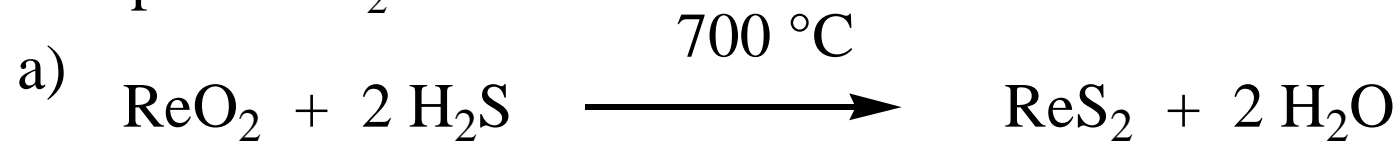


1992 erstmals gezeigt, dass Instabilität hinsichtlich Faltung nicht nur auf Kohlenstoff beschränkt ist !

2. Fortschritte bei der Synthese

2.1 Synthese aus Metalldichalkogeniden:

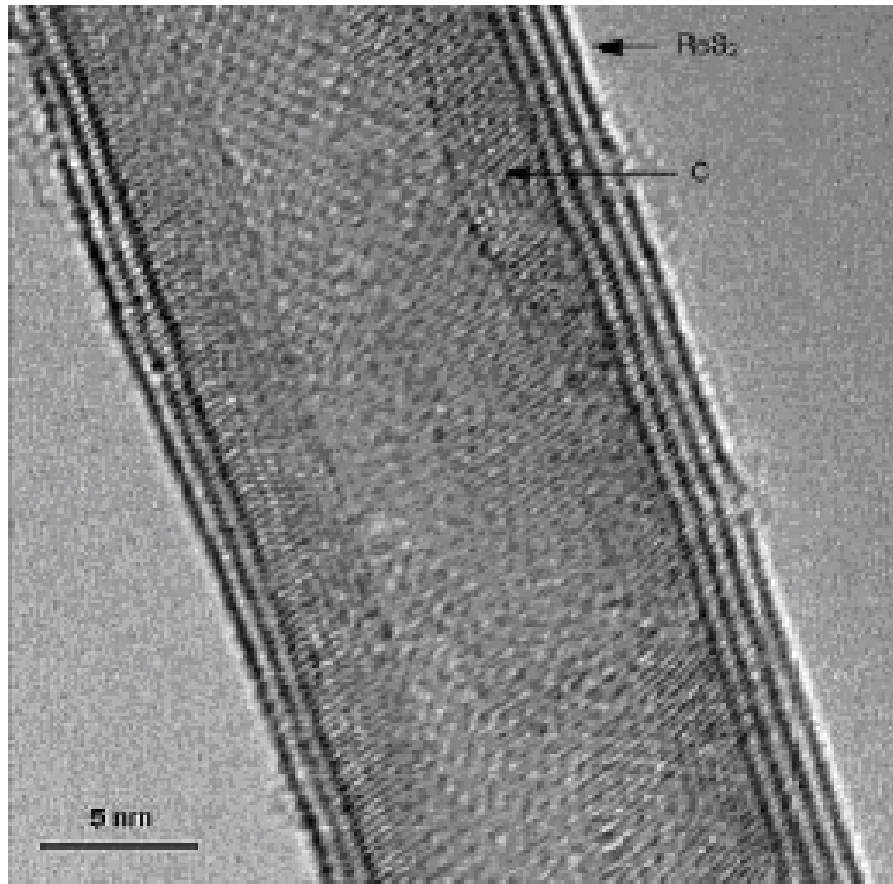
Beispiel: ReS₂-Nanoröhren



2. Fortschritte bei der Synthese

b) MWCNT (multi-wall carbon nanotube) als Templat:

Lösung von NH_4ReO_4 bzw. ethanol. Lösung von ReCl_3 zusammen mit MWCNT beschallen, trockenen und bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ mit H_2S umsetzen.



2. Fortschritte bei der Synthese

Beide Synthesewege zu ReS₂-Nanoröhren werfen noch Fragen auf :

- Weg der Diffusion des Schwefels in das Nanopartikel:
durch die Van-der-Waals-Oberfläche oder durch gelegentliche Fehlstellen ?
- Zustand des Schwefels bei der Diffusion?
- Zustand des Sauerstoffs bei Diffusion in entgegengesetzter Richtung?

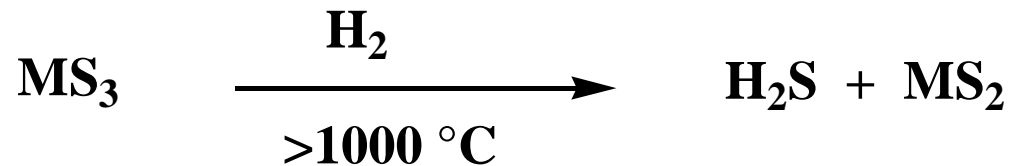
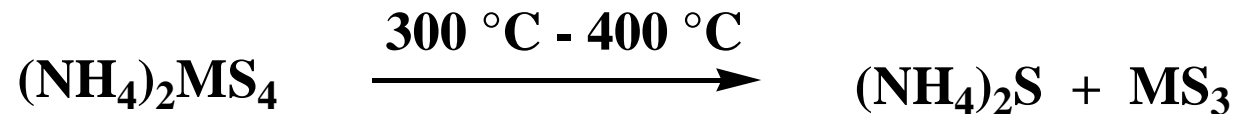
2. Fortschritte bei der Synthese

c) MX_3 -Verbindungen als Vorstufe für anorganische Nanoröhren

$\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$

$\text{X} = \text{S}, \text{Se}$

MX_3 : aus den Elementen oder aus Ammoniumthiometalaten



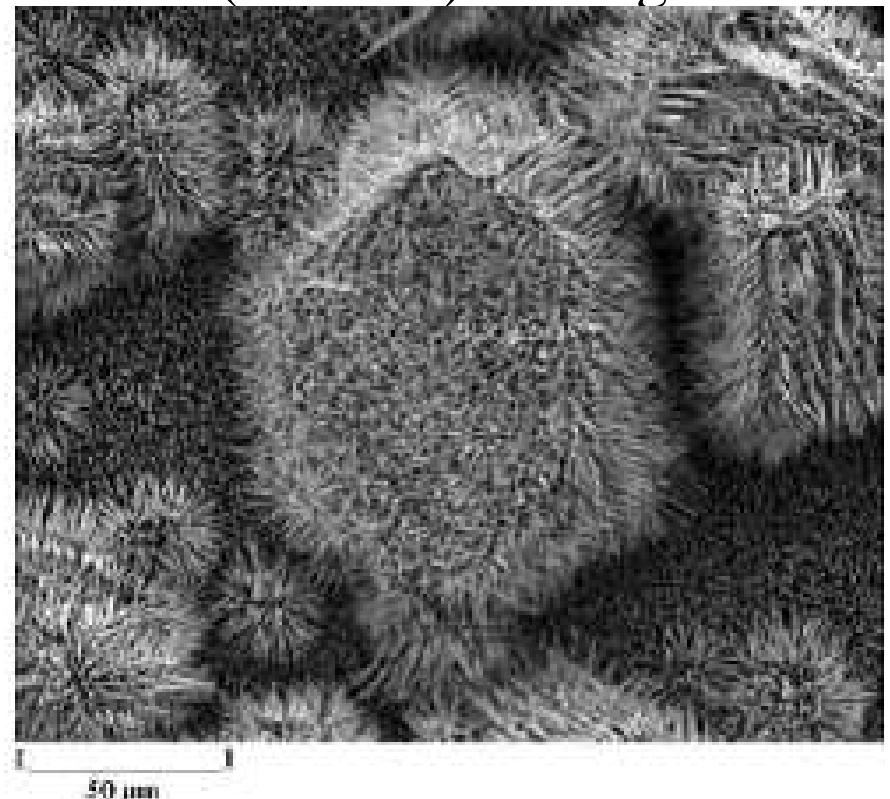
2. Fortschritte bei der Synthese

d) MX_2 -Nanoröhren durch CVT (chemical vapor transport)

Abscheidung der Nanoröhren aus der Gasphase. Transport der Ausgangsverbindung mittels Trägermediums (z.B. Iod) entlang eines Temperaturgradienten.

Problem:

Atome des Transportmittels
ersetzen teilweise Atome der
entstandenen Nanoröhre!

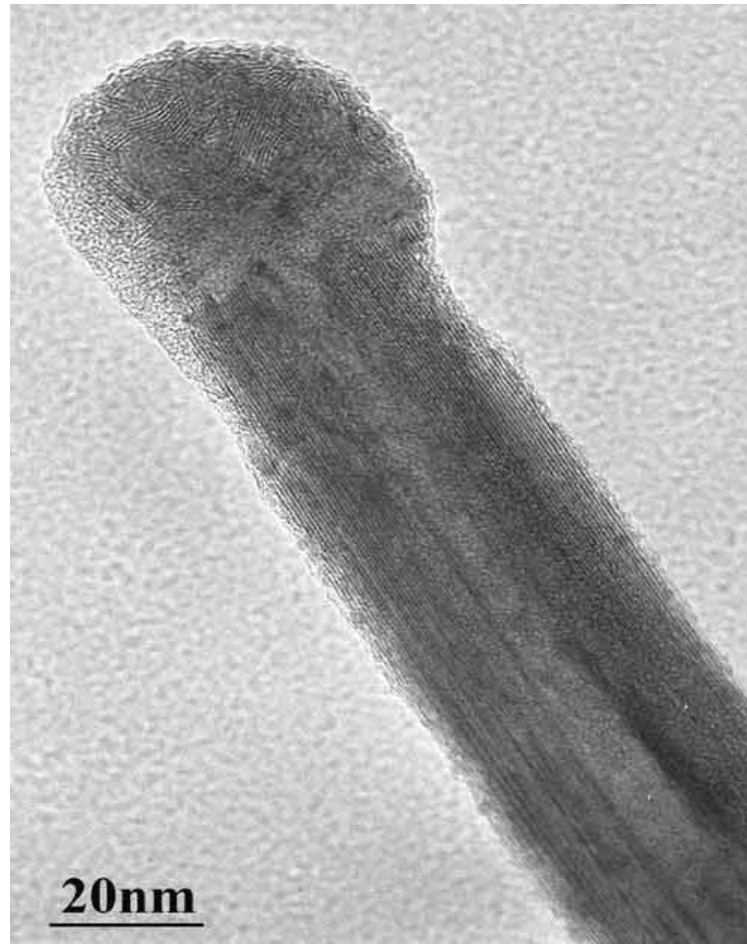


2. Fortschritte bei der Synthese

2.2 Synthese aus Metalldihalogeniden:

a) Sublimation von NiCl_2 -Pulver bei $960\text{ }^\circ\text{C}$

b) Laserverdampfung eines
 NiCl_2 -Targets



2. Fortschritte bei der Synthese

Probleme bei der Synthese :

- Wasser dringt zwischen den Schichten der NiCl_2 -Plättchen ein
→ Störung der Analytik durch Verdampfen
- Tendenz zur Halogenatomabgabe bei Laserverdampfung
 CCl_4 -Zugabe zum Ausgleich des Verlustes an Chlor

2. Fortschritte bei der Synthese

2.3 Synthese von Oxo-und Hydroxid-Nanoröhren:

Schwieriger zu Nanoröhren zu falten aufgrund des größeren ionischen Bindungsanteils im Gegensatz zu den Metaldichalkogeniden-Analoga.

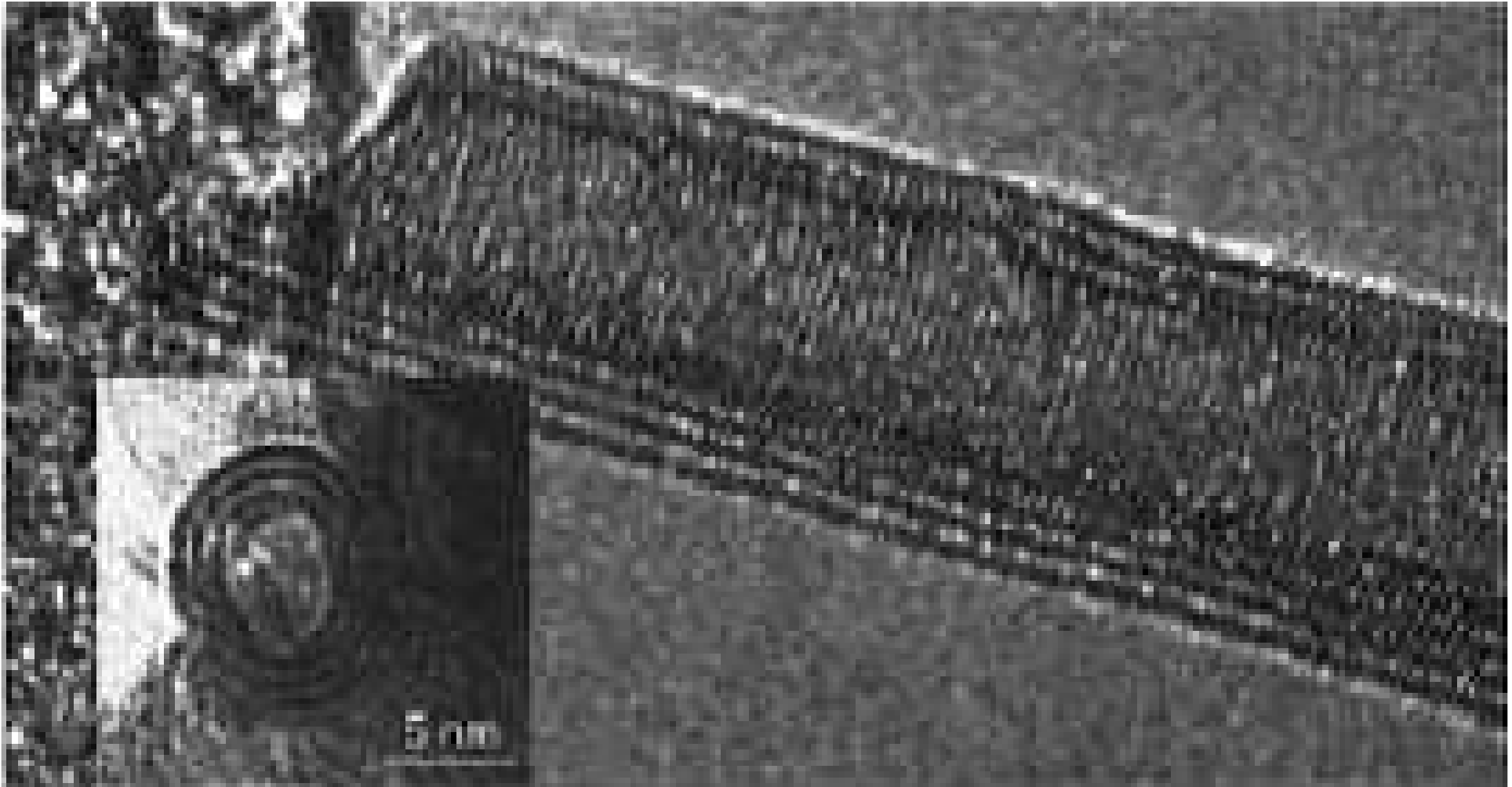
Bsp: Nanoröhren aus $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$

Umsetzung eines TiO_2 - SiO_2 -Pulvers mit NaOH-Lsg bei 130 °C führte zu offenen Nanorollen der Form $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

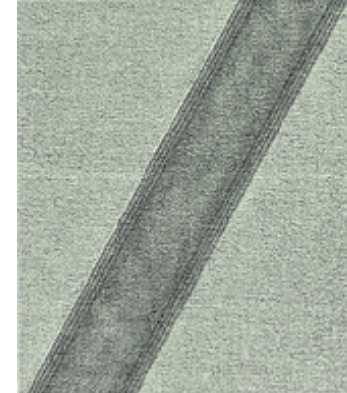
Genaue Struktur jedoch noch nicht bekannt!

2. Fortschritte bei der Synthese

$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Nanorolle:



3. Eigenschaften und mögliche Anwendungen von anorganischen Nanoröhren



Stabilität von Nanoröhren:

WS₂-Nanoröhren besitzen hohe Stabilität

Gegenüber Schockwellen: bis zu 21 GPa nur geringe Schäden am Gerüst!

CNTs (carbon nano tubes): weniger stabil; schon bei 9 GPa Umwandlung zu Diamant.

Anwendung v.a. in der Automobil-und Rüstungsindustrie

3. Eigenschaften und mögliche Anwendungen von anorganischen Nanoröhren

Tribologische Eigenschaften von Nanoröhren:

Problem von Schmiermittel bei starker Belastung: Kontaktfläche wird nicht mehr effektiv geschmiert.

Kugelförmige Nanopartikel vermindern die auftretenden Scherkräfte zwischen den Kontaktflächen.

WS₂-Nanoplättchen verhindern durch Abblättern der Nanopartikel ebenfalls die Abnutzung und Reibung zwischen den Kontaktflächen.

Anwendung v.a. bei Ölen und Schmierfetten sowie Beschichtungen von Keramiken und Polymeren

3. Eigenschaften und mögliche Anwendungen von anorganischen Nanoröhren

Katalyse:

Bsp: MoS₂-Nanoröhren



Schritte der Katalyse:

1. Adsorption von CO und H₂ auf die MoS₂-Nanoröhre
2. Brechen der CO-Bindung um CH_x-Spezies zu bilden
3. Hydrierung der CH_x-Spezies

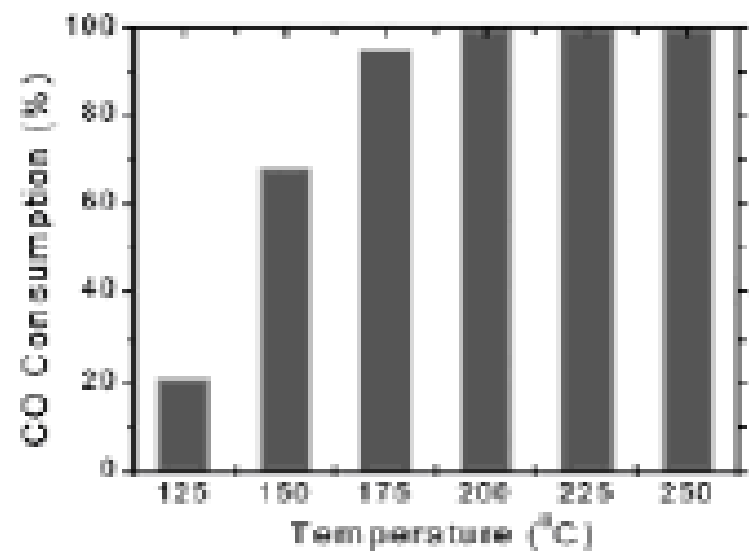
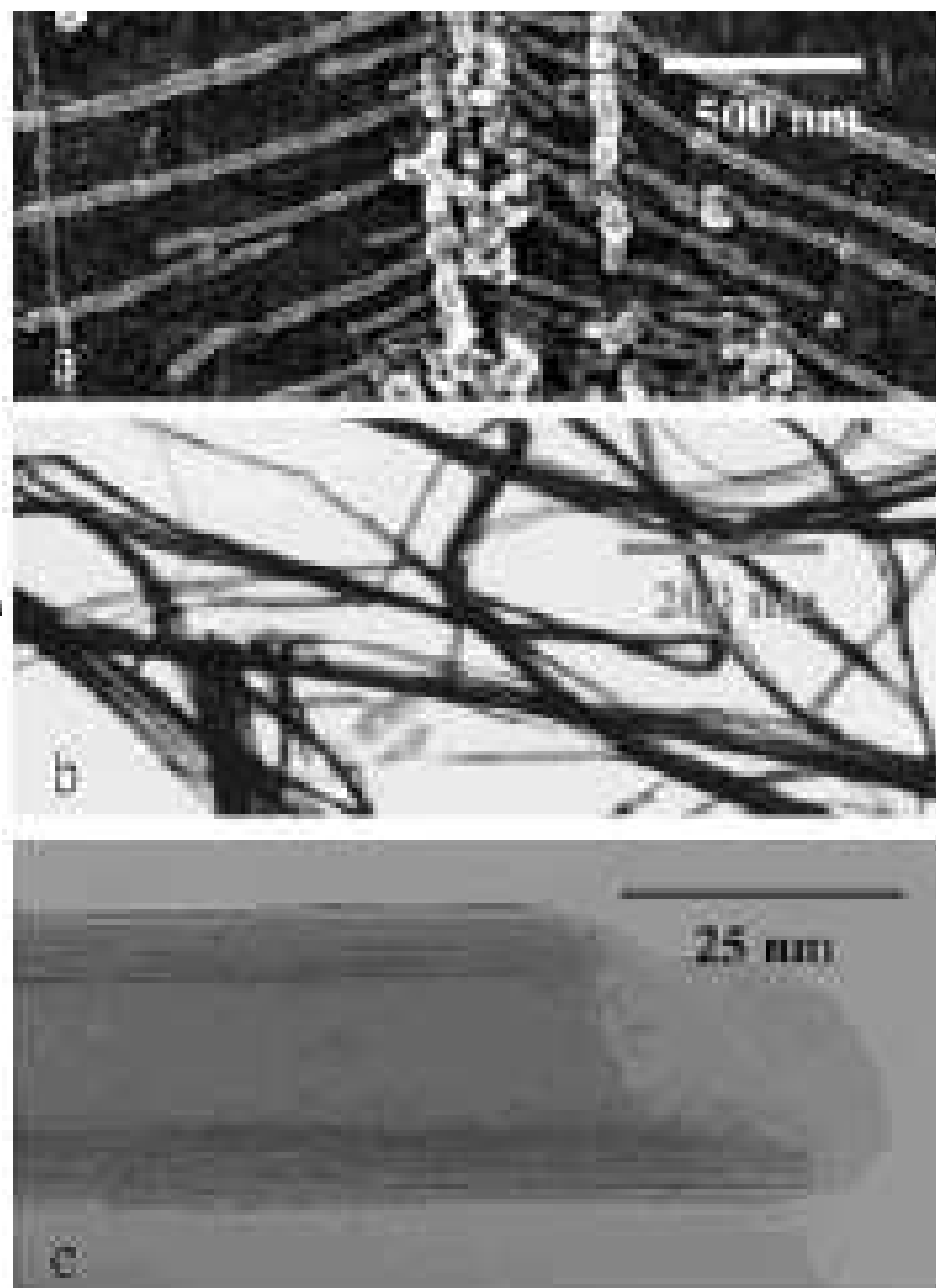


Fig. 2 Catalytic activity of open-ended MoS₂ nanotubes for methanol oxidation with carbon monoxide and hydrogen.



Zusammenfassung

Auch andere Schichtverbindungen (MoS_2 , ReS_2 , NiCl_2 , ...) außer Graphit falten sich spontan zu Nanoröhren.

Aufgrund der Vielfalt ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzen diese Nanostrukturen ein großes Anwendungspotential, welches aber in der Praxis meist schwer zu realisieren ist.