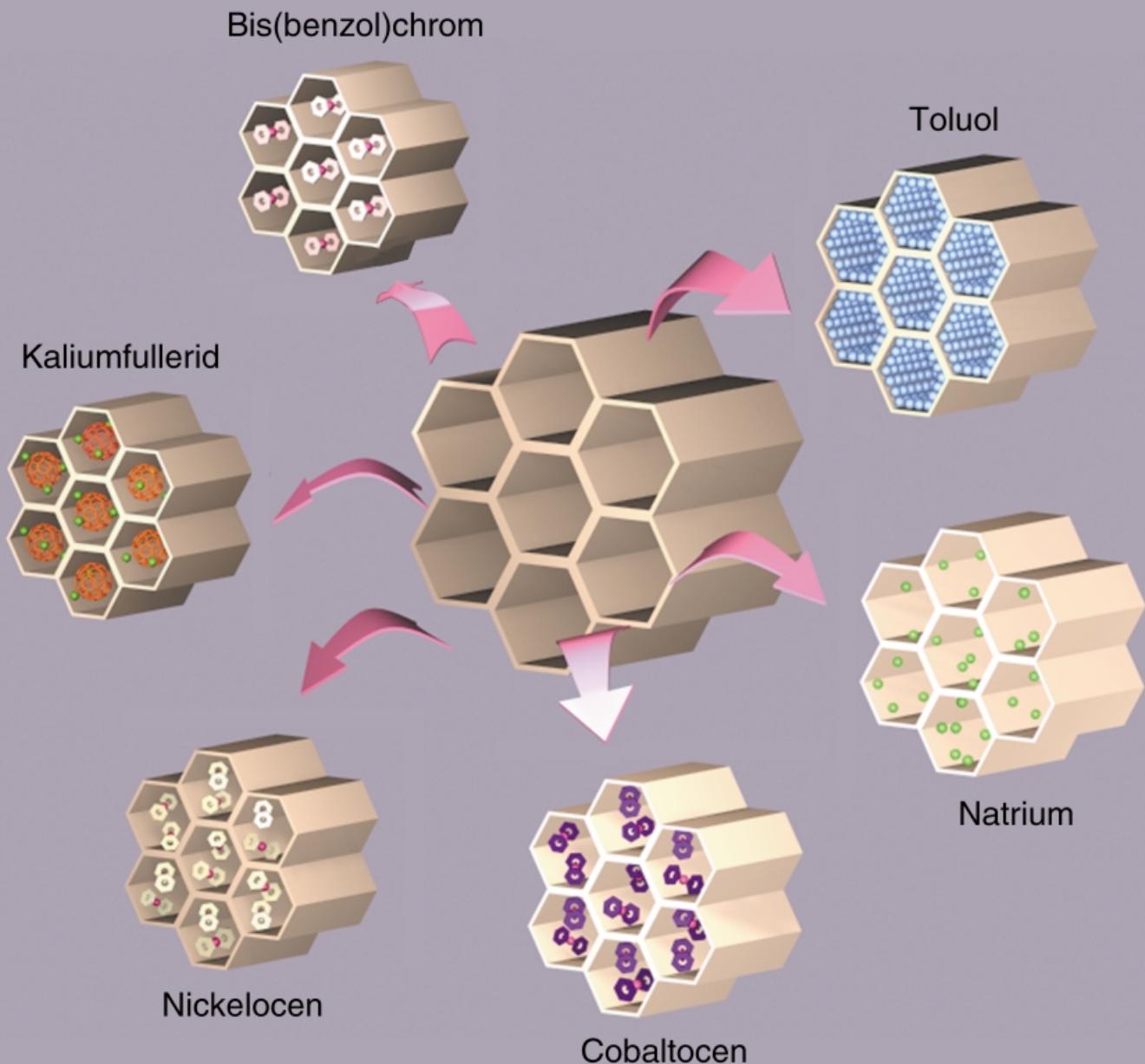


Durch Intercalation in übergangsmetallhaltige mesoporöse Materialien, z.B. Nioboxid, lässt sich eine Vielfalt von Strukturen mit definierten Eigenschaften herstellen.



Synthesen und Anwendungen von übergangsmetallhaltigen mesoporösen Molekularsieben

Xun He und David Antonelli*

Mesoporöse Materialien auf Silicat-Basis wurden erstmals in den frühen neunziger Jahren bei Mobil untersucht. Diese Verbindungen wiesen Porengrößen zwischen 20 und 500 Å sowie spezifische Oberflächen von bis zu $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf und wurden nach einem neuartigen Flüssigkristalltemplatansatz hergestellt. Die Methode wurde auf die Synthese mesoporöser Übergangsmetallocide ausgedehnt, die wegen ihrer variablen Oxidationsstufen und besetzten d-Bänder – Eigenschaften, die Silicate nicht aufweisen – als Katalysatoren sowie zur Herstellung elektronischer und mag-

netischer Bauelemente nützlich sind. Schon jetzt werden diese Materialien auf viel versprechende Weise in der Elektronik und Optik eingesetzt, was an den Halbleitereigenschaften von Übergangsmetallociden und an ihren Elektronenacceptorfähigkeiten liegt – einer wichtigen Eigenschaft im Hinblick auf das Design neuartiger Kathodenmaterialien. Dies ist die erste umfassende Übersicht über nichtsilicatische mesoporöse Materialien, in der die neueren Entwicklungen auf diesem Gebiet im Vordergrund stehen. Besonders ausführlich werden Materialien behandelt, die einzigartige elektroni-

sche, magnetische oder optische Eigenschaften aufweisen. Auch werden die Fortschritte bei Synthesen und Anwendungen mesostrukturierter Sulfide und neuartiger, über Templaatsynthesen hergestellter Platin-haltiger Materialien beschrieben, die für Anwendungen in der heterogenen Katalyse viel versprechend erscheinen.

Stichwörter: Elektronische Eigenschaften • Festkörperstrukturen • Halbleiter • Mesoporöse Materialien • Templaatsynthesen

1. Einführung

Vor dem Hintergrund eines stark gestiegenen Interesses an Design und Synthese von Materialien mit maßgeschneiderten chemischen und physikalischen Eigenschaften hat sich die Aufmerksamkeit von Materialwissenschaftlern besonders auf Kompositmaterialien mit kontrolliert einstellbarer Struktur gerichtet. Ziel ist, Systeme herzustellen, bei denen ein funktionelles Zusammenwirken zwischen der Gesamtnanostruktur des Materials und dessen physikalischen Eigenschaften besteht. Mehrschichtnanoröhren,^[1] geprägte Polymere,^[2] polymerverkapselte Wirkstoff-Freisetzungssysteme^[3] und Artificial-Leaf-Technologien^[4] sind Beispiele dafür, wie zwei oder mehr unterschiedliche Materialien zu einem einzigen Material vereint werden, welches elektronische, mechanische und optische Eigenschaften aufweist, die mit einfacheren Einkomponentensystemen nicht zu erzielen sind. Ein Schlüsselmerkmal beim Design vieler funktioneller Materialien ist

die über einen großen Bereich kontrolliert einstellbare Porosität. Fortschritte bei Mobil führten in den 90er Jahren zur Entwicklung der mesoporösen MS41-Silicate. Es handelt sich hier um Materialien mit regelmäßig angeordneten nanometergroßen Poren, für deren Synthese dirigierende Flüssigkristalltemplate zur Strukturgebung der Silicatphase verwendet wurden.^[5–12] Dieses Grundmotiv wurde soweit entwickelt, dass mittlerweile Architekturen mit einer Unzahl von Strukturmerkmalen und Porengrößen zwischen 1 und 10000 nm aus nahezu jedem stabilen Feststoff hergestellt werden können, sofern sich dieser im Nanometermaßstab einfach bearbeiten lässt.^[13] Einzelne Moleküle,^[14] selbstorganisierte Tensidphasen,^[15] amphiphile Blockcopolymere,^[16, 17] Vesikel,^[18] emulsionsstabilisierte Öltröpfchen^[19] und sogar mikrometergroße Latexkugeln^[20, 21] wurden für Modifizierungen dieser Art verwendet, wobei das letzte Beispiel eine besondere Bedeutung für die Herstellung von photonischen Bandlückenmaterialien hat.^[22] Übergangsmetalle und Übergangsmetallocide sind wegen ihrer variablen Oxidationsstufen, einer Eigenschaft, die Silicate nicht aufweisen, für die Synthese geordneter Materialien von besonderem Interesse. So zeigen übergangsmetallhaltige Systeme dieser Art häufig ungewöhnliche magnetische, elektronische und optische Eigenschaften.

[*] Prof. D. Antonelli, X. He

Department of Chemistry and Biochemistry
University of Windsor
401 Sunset Avenue, Windsor, ON N9B-3P4 (Kanada)
Fax: (+1) 519-973-7098
E-mail: danton@uwindsor.ca

Nach Pionierarbeiten, die 1993 zur Synthese mesostrukturierter Wolfram- und Bleioxide führten,^[23] wurde 1996 ein stabiles mesoporöses Nioboxid-Molekularsieb beschrieben.^[24, 25] Dieses Material wies gegenüber den Wolfram- und Blei-haltigen Verbindungen den Vorteil auf, seine Porenstruktur auch nach dem Entfernen des Templaats beizubehalten. Kurz danach wurden Synthesen verwandter mesoporöser Zirconium-, Titan-, Tantal-, Hafnium- und Manganoxide beschrieben.^[26–38] Letzteres verdient besondere Aufmerksamkeit, da es das erste Material dieser Art mit Halbleitereigenschaften war,^[38] ein für viele katalytische und elektronische Anwendungen wichtiges Attribut. In jüngerer Zeit berichteten Ozin et al. über die Synthese von mesoporösen, Yttrium-dotierten Zirconiumoxiden mit hoher Ionenleitfähigkeit für Anwendungen in Brennstoffzellen.^[39] Kanatzidis et al.^[40] und Ozin et al.^[41] beschrieben außerdem unabhängig voneinander mesoporöse Materialien auf Germaniumsulfid-Basis mit Halbleitereigenschaften. Unsere Arbeitsgruppe hat sich auf Reduktionen und Modifizierungen bekannter mesoporöser Niob-, Titan- und Tantaloxyde konzentriert,^[42, 43] wobei viele metallorganisch-anorganische Kompositverbindungen mit Halbleiter-, Metall- und superparamagnetischen Eigenschaften und sogar mit Spin-Glas-Verhalten hergestellt wurden. In diesem Aufsatz beschreiben wir hauptsächlich diese und andere neuere Fortschritte bei elektroaktiven Molekularsieben, die Teil eines aufregenden und schnell wachsenden Forschungsfeldes sind.

2. Elektroaktive mesoporöse Übergangsmetallocide

2.1. Mesoporöse Zirconiumoxidsysteme für Brennstoffzellen

Feststoffoxid-Brennstoffzellen (SOFCs; solid oxide fuel cells) haben in jüngerer Zeit viel Aufmerksamkeit seitens der

Materialwissenschaften, der Katalysatorforschung, der Keramikwissenschaften und der Elektrochemie erfahren.^[44] Große Teile dieser Forschung zielen auf das Design von Elektrodenmaterialien ab, die nicht nur unter hohen Betriebstemperaturen (600–1000 °C) stabil sind, sondern auch optimale Elektronen- und Ionenleitfähigkeiten sowie katalytische Aktivitäten und hohes Massentransportvermögen aufweisen. Die traditionellen Elektrodenmaterialien sind mischkeramisches Nickel/Yttriumoxid-stabilisiertes Zirconiumoxid (Ni-YSZ) als Anode und Perowskit oder Platin/Yttriumoxid-stabilisiertes Zirconiumoxid (Pt-YSZ) als Kathode. Normalerweise versucht man, die Leistungsfähigkeit der Materialien durch Vergrößern der Dreiphasengrenze zu erhöhen, durch welche die Effizienz der SOFCs bestimmt ist, indem man die Abmessungen der aktiven Metallteilchen – Nickel oder Platin – relativ zu denen der Yttriumoxid-stabilisierten Zirconiumoxidkörner verkleinert. Vielfach wurde versucht, die Porosität zu verbessern und die Dreiphasengrenze der Materialien durch Modifizieren der Mikrostruktur der Elektrodenmaterialien mit traditionellen Nanofabrikationstechniken zu vergrößern;^[45] die meisten dieser Materialien allerdings waren lediglich Nano- oder Mikrometerversionen der Vollelektrodenkeramik mit verhältnismäßig geringer thermischer Stabilität und breiter Porengrößeverteilung.

Ozin et al. berichteten kürzlich über die ersten binären und ternären mesoporösen Yttriumoxid-stabilisierten Zirconiumoxide (meso-YSZs) sowie über feste Lösungen von Metallen (Pt, Ni) in Yttriumoxid-Zirconiumoxid, die sich möglicherweise als Oxidmaterialien für Elektroden in Brennstoffzellen einsetzen lassen.^[39, 46, 47] Durch die Verwendung von Yttrium als stabilisierendem Element unterscheiden sich diese Materialien von den schon vor längerem hergestellten Zirconiumoxiden, in deren Synthese viel Arbeit investiert wurde; darunter findet sich ein elegantes Beispiel von Rao et al.,^[48]

David Antonelli wurde 1963 in Chicago geboren und wuchs in den Vereinigten Staaten, Großbritannien und Kanada auf. Den B.Sc. erwarb er an der University of Alberta (1987), an der er 1990 auch seine Promotion unter der Anleitung von M. Cowie auf dem Gebiet der Metallorganischen Chemie abschloss. Anschließend war er Postdoc an der Oxford University bei M. L. H. Green (1991) und am Caltech bei J. E. Bercaw (1992–93). Nach einem weiteren Postdoc-Aufenthalt bei J. Stryker an der University of Alberta (1993; Ziegler-Natta-Katalyse) begann er bei Prof. J. Y. Ying bei am MIT (1994–1996) mit der Untersuchung nanoporöser Materialien. 1997 nahm er eine Lehrtätigkeit an der University of Sussex an, und 1998 kehrte er als Associate Professor nach Kanada, an die University of Windsor, zurück. Derzeit werden in seiner Forschungsgruppe hauptsächlich elektronische und katalytische Eigenschaften von nanoporösen Materialien mit variablen Oxidationsstufen und leitfähige molekulare Drähte untersucht. Er ist Autor von über 40 Publikationen und erhielt den Ontario Premier's Research Excellence Award, den University of Windsor Excellence in Research and Scholarship Award sowie einen Royal Society of Britain Research Award.

Xun He erhielt den B.Sc. in Organischer Chemie an der Southwest China Normal University (1989–1993) und den M.Sc. in Oberflächenchemie am Institute of Chemistry der Chinese Academy of Sciences (1993–1996). Nach dreijähriger Tätigkeit dort schloss er sich 1999 der Arbeitsgruppe von Dr. Antonelli an. Sein derzeitiges Forschungsinteresse umfasst die Synthese und Charakterisierung elektroaktiver mesoporöser Materialien.



D. Antonelli



X. He

das einen ungewöhnlichen Phasenübergang von einer lamellaren über eine hexagonale zu einer kubischen Struktur beschreibt (Abbildung 1). Die mesoporösen Yttriumoxid-stabilisierten Zirconiumoxidmaterialien wurden über modifizierte Sol-Gel-Methoden unter basischen Bedingungen synthetisiert, wobei Zirconiummethoxid und Yttriumacetat als

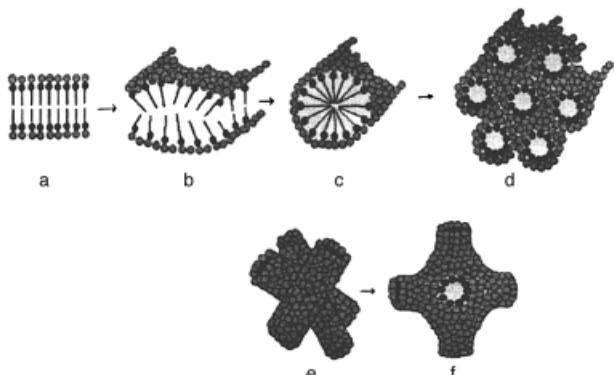


Abbildung 1. Der Übergang von einer lamellaren zu einer hexagonalen Phase (a–d) und von einer hexagonalen zu einer kubischen Phase (e–f) in mesostrukturiertem Zirconiumoxid. (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [48].)

Vorstufen für die Übergangsmetalloxide eingesetzt wurden. Das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) wurde als Templat zur Bildung der Mesoporen verwendet. Ethylenglycol wurde wegen der hohen Dielektrizitätskonstante und des Koordinationsvermögens zur Kontrolle der Hydrolysegeschwindigkeit und zur Vermeidung von Löslichkeitsproblemen verwendet, die zuvor zu geringen Einbaugraden von Yttriumoxid in die Zirconiumoxidphase geführt hatten.^[49] Das Templat wurde durch Calcinen des Rohmaterials bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten und Temperaturen entfernt. Der Yttriumgehalt in diesen binären Materialien konnte zwischen 12 und 56 Gew.-% eingestellt werden, ohne dass Phasentrennungen von Yttrium- und Zirconiumoxid auftraten. Die N₂-Adsorptionsisothermen nach der Calcination ergaben Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberflächen zwischen 100 und 300 m²g⁻¹ sowie eine durchschnittliche Porengröße von 18–21 Å. Die Porenwände sind 25–28 Å dick und aus nanokristallinem Yttriumoxid-stabilisiertem Zirconiumoxid zusammengesetzt. Die Synthesestrategie ist in Abbildung 2 gezeigt. Bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Röntgenpulverdiagramme belegten die hohe Strukturstabilität dieser Materialien bei Temperaturen oberhalb 600 °C – eine Eigenschaft, die für Brennstoffzellenmaterialien von entscheidender Bedeutung ist. Dieses Material weist die größte Oberfläche aller bislang beschriebenen templatfreien Yttriumoxid-stabilisierten Zirconiumoxide auf.

Elektroaktive ternäre mesoporöse (Pt, Ni)-Yttriumoxid-Zirconiumoxide wurden unter Verwendung von metallhaltigen Vorstufen wie Natriumhexachloroplatinat oder Nickel(II)-Reagentien wie Bis(acetato)nickel, Nickelchlorid und Nickelnitrat als Quelle für das dritte Metall in Anwesenheit von templathaltigen Yttriumoxid-Zirconiumoxid-Gelen hergestellt.^[46, 47] Diese Methode lieferte ternäre Übergangsmetall-

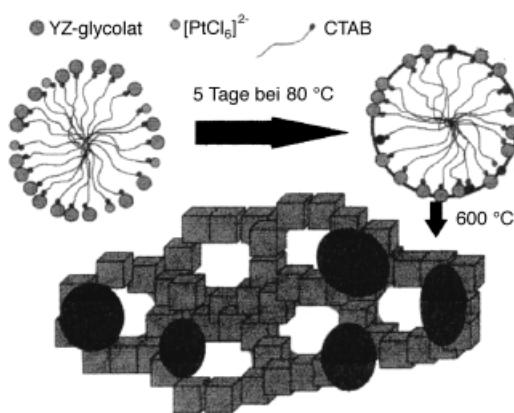


Abbildung 2. Selbstorganisation anionischer Yttrium-Zirconiumglycolat- und Hexachloroplatinat-Bausteine mit einem supramolekularen kationischen Tensidtemplat unter Bildung von meso-PtYZ. (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [46].)

oxide mit Porenstrukturen, die denen der meso-YSZ-Materialien ähneln. Der Einbau von Nickel und Platin in diese Materialien ist für die Anwendung in Brennstoffzellen notwendig, da dadurch erst die guten Ladungs- und Sauerstofftransporteigenschaften erzielt werden. Platin und Nickel liegen als Metall- (Pt) bzw. als Metalloxidnanocluster (NiO_{1+x}) vor, die 30–40 Å groß und homogen in den Yttriumoxid-Zirconiumoxid-Mesoporen verteilt sind. Die Platin- und Nickelanteile können zwischen 1 und 10 bzw. 10 und 30 Gew.-% eingestellt werden.

Eine Chemisorptionstитration an meso-Pt-YSZ mit H₂-O₂-Adsorbentien ergab, dass die Oberfläche der enthaltenen Platinnanocluster teilweise für gasförmige Reagentien zugänglich ist und eine Verteilung von 18% für Probenbeladungen mit 2.4 Gew.-% Platin vorlag. Die Ionenleitfähigkeit der meso-Pt(NiO)-YSZ-Materialien wurde impedanzspektroskopisch im Temperaturbereich zwischen 300 und 800 °C unter Luft bestimmt. Die meso-YSZ- und meso-Pt-YSZ-Proben ergaben jeweils einzelne symmetrische, leicht eingedellte halbkreisförmige Auftragungen zwischen 500 und 700 °C, die sowohl aus Polarisierungen der Bulkphase als auch aus Polarisierungen an Korngrenzen resultieren. Die meso-NiO-YSZ-Proben lieferten ähnliche Impedanzspektren. Die Leitfähigkeiten in der Bulkphase und an den Korngrenzen wurden für alle meso-Pt(NiO)-YSZ-Proben den Argand-Auftragungen der Impedanzspektren entnommen (Abbildung 3). Die entsprechenden Aktivierungsenergien E_a für thermisch aktivierte Ladungstransportprozesse wurden mit der Arrhenius-Gleichung $\sigma = (A/T)\exp(E_a/RT)$ berechnet. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Der kombinierte Ionen- und Elektronen-Ladungstransport wurde in meso-NiO-YSZ bei niedrigen Temperaturen um 400 °C von der nichtstöchiometrischen nanokristallinen Nickeloxidphase dominiert. Die verstärkte NiO-Anbindung in meso-NiO-YSZ bildet, bei weitaus geringerem NiO-Gehalt als in konventionellen Materialien, einen Leitungsweg für Elektronen (nahezu konstante Aktivierungsenergie von 80–100 kJ mol⁻¹ bei NiO-Gehalten von 0–40 Mol-%). Für den Sauerstoffionen-Ladungstransport in den meso-Pt-YSZ-Materialien findet man allerdings etwas höhere Aktivierungs-

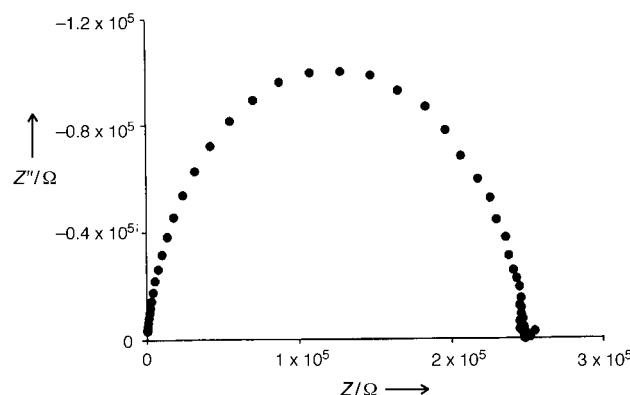


Abbildung 3. Impedanz-Argand-Auftragung für meso-NiO-YSZ mit 22 Gew.-% NiO, aufgenommen bei 296 °C unter Luft.^[47]

Tabelle 1. Aktivierungsenergien [kJ mol^{-1}] und Leitfähigkeiten [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$] unterschiedlich beladener meso-Pt(NiO)-YSZ-Proben.

	Pt-YSZ	Pt-YSZ	Pt-YSZ	Ni-YSZ	Ni-YSZ	Ni-YSZ
Gew.-% Pt/NiO	2	17	23	7	22	27
E_a	207	130	93	67	53	36
$\sigma(450^\circ\text{C})$	–	3.4×10^{-8}	5.5×10^{-5}	1.2×10^{-7}	6.2×10^{-6}	2.9×10^{-5}

energien als in konventionellen Pt-YSZs, was an nanokristallinen YSZ-Kanalwänden liegen könnte. Die beiden hier vorgestellten Materialien bilden eine neue Gruppe von Brennstoffzellelektroden und weisen auf die ersten potentiellen Anwendungen mesoporöser Übergangsmetallocide hin.

2.2. Mesoporöse Manganoxidhalbleiter

Da Übergangsmetallocide gegenüber Alumosilicatmaterialien Vorteile aufweisen, die sich aus den variablen Oxidationsstufen sowie der Gegenwart von d-Elektronen in den Wänden der Kanäle ergeben, sollten chemische Direktsynthesen von mesoporösen Übergangsmetallociden mit teilweise gefüllten d-Schalen zu Materialien mit ungewöhnlichen elektronischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften führen. Allerdings sind die meisten bislang hergestellten mesoporösen Übergangsmetallocide – darunter Titan-,^[32] Niob-,^[24, 25] Tantal-,^[28] Wolfram-,^[23] Zink-,^[50] Vanadium-,^[51] Zirconium-,^[29–31] und Hafnium-Verbindungen^[33] – Isolatoren, die hochvalente Übergangsmetallzentren in nur einem Oxidationszustand enthalten.

Kürzlich beschrieben Suib et al. hexagonale und kubische mesoporöse Manganoxidphasen, in denen die Manganzentren unterschiedliche Oxidationsstufen aufweisen. Diese ersten halbleitenden Mesostrukturen wurden unter Verwendung von Tensiden als Mesostrukturbildner synthetisiert und zeigen katalytische Aktivität bei Alkanoxidationen.^[38] Die gemischten Oxidationsstufen (III/IV) der Manganzentren in diesen Materialien sind eine Folge der Oxidation der metallhaltigen Vorstufe Mn(OH)_2 (oder Mn(OH)_6^{4-}) durch Luft während der Synthese des mesoporösen Oxsids. Die mit höheren Tensidkonzentrationen hergestellten calcinierten Proben (28 Gew.-%) weisen hexagonal geordnete Manganoxidkanäle (MOMS-1) auf, während geringere Tensidkon-

zentrationen (10 Gew.-%) zu kubischen Mesostrukturen führten (MOMS-2).

Die Ar-Adsorptionsisothermen von MOMS-1 und MOMS-2 lieferten BET-Oberflächen von 170 bzw. $46 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, und die Porengrößen und Wanddicken betragen 30 bzw. 17 Å. Die Wände der Mesoporen bestehen aus Mikrokristalliten der dichten Phasen Mn_2O_3 und Mn_3O_4 (die durchschnittliche Oxidationsstufe der Manganzentren in MOMS-1 beträgt 3.55), wobei MnO_6 -Oktaeder als primäre Baueinheiten über gemeinsame Kanten verknüpft sind. Dies ist ein wichtiger Fortschritt, da die meisten mesoporösen Materialien amorphe Wände aufweisen – eine unerwünschte Eigenschaft vieler Katalysatorträger. Mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) ließen sich keine weiteren Phasen oder amorphe Manganoxide nachweisen. Die Leitfähigkeiten von MOMS-1 vor und nach dem Calcineren betrugen 5.0×10^{-8} bzw. $8.1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei einer Bandlücke der calcinierten Probe von 2.46 eV. Die Leitfähigkeit von MOMS-2 betrug $2.28 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Diese ersten halbleitenden Mesostrukturen können Anwendungen in der Photokatalyse oder bei der Herstellung neuartiger optischer und elektronischer Bauelemente finden. Thermogravimetrische Analyse (TGA) sowie Differenzscanningkalorimetrie (DSC) zufolge sind beide MOMS-Materialien bis zu 1000°C stabil. FT-IR-Messungen von Pyridin, das an calciniertes MOMS-2 adsorbiert wurde, zeigen zwei unterschiedliche Arten von Lewis-Säurezentren an. Dies wird weiter dadurch belegt, dass MOMS-1 ein aktiver Oxidationskatalysator bei der Oxidation von Cyclohexan und n-Hexan zu den entsprechenden Alkoholen in wässriger Lösung ist.

2.3. Gemischvalente Molybdänoxide durch hierarchisch geordnete Template

1999 berichteten wir über ein halbleitendes mesostrukturiertes gemischvalentes Molybdänoxid, das selektiv ringförmige Kanäle mit Durchmessern von mehreren hundert Nanometern bildet.^[52] Es wurde aus einem dimeren Molybdänethoxidkomplex mit verbrückender Dodecylimidogruppe als strukturbildendem Baustein durch Hydrolyse hergestellt, wobei ein bronzefarbener, mesostrukturiertes Molybdänoxid entstand. Im Röntgenpulverdiagramm konnte ein sehr intensives Signal des (100)-Reflexes bei $d = 32$ Å beobachtet werden. Das Röntgenphotoelektronen(XP)-Spektrum zeigte eine Mo-3d_{5/2}-Emission, die mit drei Signalen bei 231.9, 232.8 und 230.9 eV simuliert werden konnte. Das Signal bei 232.8 eV kann Mo^V-Zentren zugeordnet werden, und die Lücke zwischen dem Valenzband und dem Fermi-Niveau beträgt 1.3 eV (die aus UV-Messungen berechnete Bandlücke liegt bei 3.75 eV), was die schwachen Halbleitereigenschaften dieses Materials belegt.

Die ringförmigen Strukturen, die aus ausgerichteten Mesoräumen von etwa 50 nm Länge und 3 nm Durchmesser aufgebaut sind, wurden anhand von TEM-Aufnahmen nachgewiesen (Abbildung 4a). Vermutlich geht die Ringbildung von einer zweifachen Templatwirkung aus, bei der das Amintemplat unter denselben Bedingungen sowohl Micellen als auch Vesikel oder Mikroblasen bildet.^[53, 54] Versuche, das

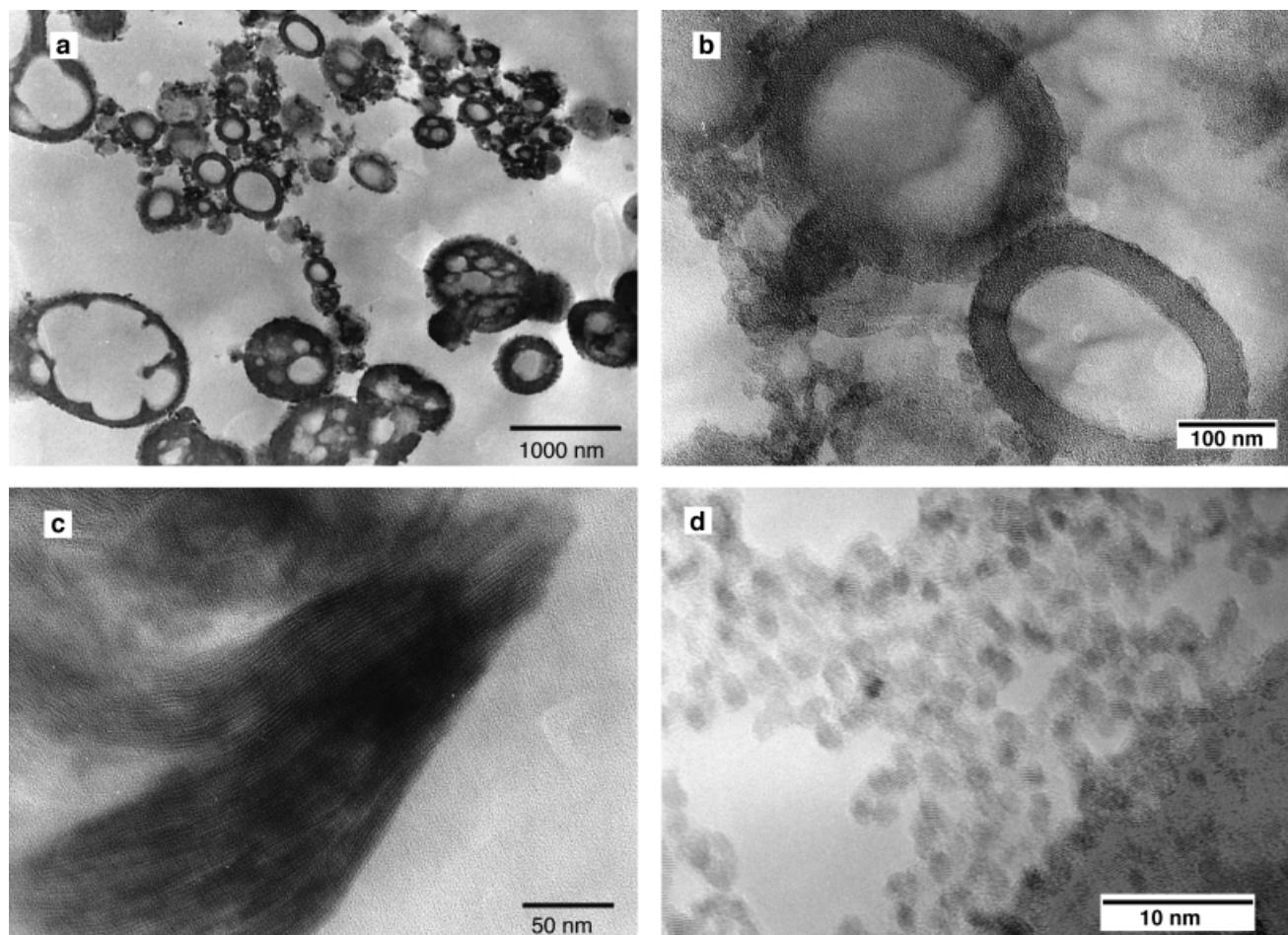


Abbildung 4. TEM-Aufnahmen von Molybdänoxidbronzen: a) Bei kleinen Vergrößerungen werden die ringförmigen Strukturen von etwa 300 nm Durchmesser deutlich, einschließlich Bereichen, in denen mehrere kleinere Ringe innerhalb eines größeren Rings zusammengelagert sind. Diese lebenden Zellen ähnlichen Aggregate ordnen sich unter dem Einfluss des TEM-Strahls zu größeren Ringen. b) Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man die Mesostrukturierung der Ringwände. Rastermikroskopischen Aufnahmen zufolge sind keine hervorstehenden Strukturmerkmale oder Röhrenformen vorhanden, was darauf hinweist, dass die Ringe recht flach sind (ca. 50 nm). Andere Bereiche der Probe haben keine höhere Ordnung als die Mesostruktur, obgleich die ringförmigen Regionen das vorherrschende Strukturmerkmal bilden. c) Lamellarer Bereich des mesostrukturierten Molybdänoxidblaus, an dem deutlich wird, dass bestimmte Bereiche der Bronze sich im Molybdänblaubereich zu einer Schichtstruktur umgelagert haben. d) Detailvergrößerung eines Molybdänblaubereichs, die verdeutlicht, wo die Kristallisation der Wände der Mesostruktur zu Oxidkörnern von etwa 1.5 nm Größe zu einer teilweisen Zerstörung der eingeschlossenen Mesoporen geführt hat. Die Proben wurden entweder durch Behandlung mit Ultraschall in Isopropylalkohol oder durch Schneiden mit dem Mikrotom und nachfolgendes Ablagern auf einem Kohlenstoff-beschichteten Kupfernetz hergestellt. Die Aufnahmen wurden bei 300 kV mit einem Hitachi-H-9000-STE-Mikroskop erstellt.^[52]

Templat durch Umsetzen mit Säure oder Ozon zu entfernen, führten zur Bildung von Schichtstrukturen bzw. amorphen Materialien. Abbildung 4b zeigt TEM-Aufnahmen eines ungewöhnlichen dynamischen Vorgangs, bei dem sich benachbarte Ringe öffnen und zu größeren Ringen koaleszieren. Dies ist das erste Beispiel für dynamisches Verhalten in solchen hierarchisch geordneten Materialien. Der Prozess ähnelt den dynamischen Vorgängen, die bei hohen Temperaturen in Bündeln aus Kohlenstoffnanoröhren auftreten.^[55]

Bei zehntägiger Umsetzung durch Hydrothermalsynthese der bronzefarbenen mesoporösen Materialien in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 150 °C trat eine Phasenumwandlung zu einem blauen Material ein, das laut Röntgenpulverdiagramm und TEM-Aufnahmen aus 2–3 nm großen, vermutlich durch Kristallisation der Wände entstandenen Mo^{IV}-Oxidkristalliten sowie einer mesolamellaren Mo^{VI}-Region besteht (Abbildung 4c, d). Die Leitfähigkeit dieses blauen Materials beträgt $6.3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und ist damit höher

als die der bronzefarbenen Verbindung, was auf die Gegenwart von metallischem Mo^{IV}-Oxid zurückgeführt wird. Die XP-Spektren stützen das Vorliegen einer metallischen Phase mit einer schwachen Emission nahe am Fermi-Niveau. Während mesoporöse MOMS-Manganoxidmaterialien kristalline Wände aufweisen, führt die Kristallisation der Wände bei den Molybdänoxidringen zum Zusammenbruch der Meso- und der Makrostruktur, was die Vermutung nahelegt, dass sich die langreichweitige Ordnung in den Wänden in vielen Fällen auf Kosten der Porenstruktur bildet.

2.4. Photokatalytische Aktivität von mesoporösen Niob- und phosphatierten Titanoxiden

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für mesoporöse Übergangsmetallocide ist die Photokatalyse. Im vergangenen Jahrzehnt konzentrierte sich die Aufmerksamkeit bei photo-

katalytischen Systemen hauptsächlich auf Anwendungen auf der Basis halbleitender Übergangsmetalloxide wie den oxidativen Abbau organischer Chemikalien,^[56, 57] die Fixierung von Kohlendioxid,^[58–60] die Wasserstofferzeugung aus Wasser^[61, 62] und die Reduktion von Metallionen.^[63] Die Kopplung von einstellbaren Porengrößen und großen Oberflächen mesoporöser Materialien mit photokatalytischen Eigenschaften wäre daher ein wichtiger Fortschritt. Titandioxid wäre wegen der effizienten Elektron-Loch-Separierung und des niedrigen Preises eines der erstrebenswertesten Materialien für photokatalytische Anwendungen. 1998 untersuchten Stone und Davis die photokatalytische Aktivität von mesoporösen Molekularsieben auf Basis von phosphatiertem Titan- und Nioboxid.^[64] Die bekannte oxidative Dehydrierung von Propan-2-ol zu Aceton wurde als Testreaktion zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität dieser Materialien herangezogen. Die Quantenausbeute wurde definiert als die Zahl der Acetonmoleküle, die pro Primärphoton entstehen (die Wellenlänge der Primärlichtquelle betrug etwa 360 nm). Die Oberflächen, Bandlücken und Quantenausbeuten der phosphatierten Titan- und Nioboxidkatalysatoren sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Spezifische Oberflächen a , Bandlücken und Quantenausbeuten ϕ von Titan- und Nioboxidmaterialien.^[a]

Probe	a [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Bandlücke [eV]	ϕ
meso-TiO ₂ (473 K)	712	3.19	0.0026
meso-TiO ₂ (973 K)	90	3.25	0.0089
meso-TiO ₂ , extrahiert	603	3.15	0.010
ns-TiO ₂ , Rohmaterial	–	3.24	0.0094
ns-TiO ₂ (873 K), 1 h	39	–	0.022
ns-TiO ₂ (873 K), 3 h	36	3.22	0.038
ns-TiO ₂ (873 K), 12 h	28	3.26	0.27
Anatas (Aldrich)	9	3.28	0.41
Degussa P25	50	3.22	0.45
meso-Nb ₂ O ₅	415	3.29	0.0041
Nb ₂ O ₅	13	3.08	0.217

[a] Calcinierungstemperaturen in Klammern.

Die verglichen mit Anatas geringere photokatalytische Aktivität von mesoporösem Titan- und Nioboxid wurde der amorphen Natur der Porenwände dieser Materialien sowie, bei den Titanoxidmaterialien, der Gegenwart von Phosphor zugeschrieben. Der geringe Kristallinitätsgrad der Wände und die hohe Oberflächendefektstellenkonzentration führen zu Elektron-Loch-Rekombinationen an der Oberfläche und/oder zu Vergiftungen der katalytisch aktiven Zentren durch Phosphorrückstände aus dem Templat. Da mesoporöses Titanoxid mit großen Oberflächen nun leicht verfügbar ist, sollte der Phosphorgehalt den Anwendungen dieser Materialien nicht länger im Wege stehen.^[36] Untersuchungen zufolge könnte sich allerdings die geringe Kristallinität der Wände als größere Hürde auf dem Weg zu funktionellen mesoporösen Titanoxid-Photokatalysatoren erweisen.

2.5. Photokatalytische Aktivität mesoporöser Tantaloxide

Takahara und Domen et al. berichteten kürzlich über die photokatalytische Aktivität mesoporöser Tantaloxide.^[65] Die-

se Arbeiten wurden durchgeführt, weil sich Mischoxide auf Tantal-Basis bei der Zersetzung von Wasser unter UV-Bestrahlung als hochaktiv erwiesen hatten.^[66–68] Bei Verwendung von Tantaloxid-Rohmaterial – hergestellt nach der Methode von Antonelli und Ying – als Photokatalysator, wurde H₂ mit einer Geschwindigkeit von 50 $\mu\text{mol h}^{-1}$ entwickelt. Eine bei 600 K calcinierte Probe, bei der das Templat zuvor durch Säure und Solvensextraktion entfernt wurde, wies eine höhere photokatalytische Aktivität auf und lieferte H₂ und O₂ in stöchiometrischem Verhältnis, wobei eine kurze Induktionsphase beobachtet wurde. Die anfängliche H₂-Entwicklung wurde der Zersetzung von anhaftendem Templat zugeschrieben, nach dessen vollständigem Verbrauch die stöchiometrische Entwicklung von H₂ und O₂ einsetzte. Eine NiO-beladene Probe wies höhere photokatalytische Aktivitäten und kürzere Induktionszeiten auf als NiO-freie Proben, da NiO als Cokatalysator bei der Zersetzung von Wasser fungieren kann (Abbildung 5). Der optimale Beladungsgrad mit NiO für die Wasserzerersetzung lag bei 4.0 Gew.-%. Die NiO-beladenen Proben weisen einen signifikanten Trend zu erhöhter photokatalytischer Aktivität auf. In Tabelle 3 sind diese Ergebnisse zusammengefasst.

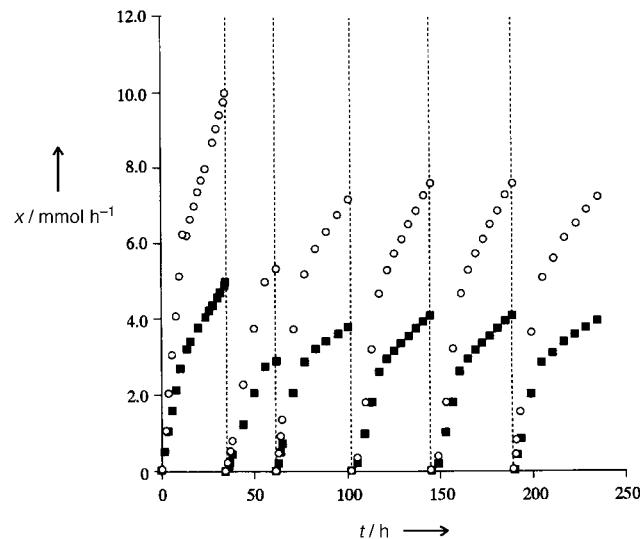


Abbildung 5. Zeitlicher Verlauf der photokatalytischen Zersetzung von Wasser über NiO-beladenem (4 Gew.-%) mesoporösem Ta₂O₅ nach Reduktion bei 673 K durch H₂ und anschließender Reoxidation in O₂ bei 473 K. (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [65].)

Mesoporöse Ta₂O₅-Proben zeigten bessere photokatalytische Aktivitäten als nichtporöse, amorphe und kristalline Proben, was an der größeren Oberfläche der porösen Probe und den damit höheren NiO-Beladungen liegt. Die höheren Aktivitäten als die der Titan- und Nioboxide^[64] wurden mit den unterschiedlichen Bandlücken in den jeweiligen Materialien erklärt. Die stabile photokatalytische Aktivität von vorbehandeltem mesoporösem Ta₂O₅ mit einer Beladung von 4 Gew.-% NiO hielt mehr als 200 Stunden an, obwohl das Material im ersten Lauf etwas aktiver war. Nach diesen Ergebnissen ist klar, dass mesoporöse Tantaloxide effiziente Photokatalysatoren sind und deshalb in den nächsten Jahren ein enormes Forschungsinteresse auslösen könnten.

Tabelle 3. Photokatalytische Aktivität von NiO-beladenen Tantaloxiden.

Tantaloxid	NiO-Beladung [Gew.-%]	Spezifische BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	H ₂ -Entwicklung [μmol h ⁻¹]	O ₂ -Entwicklung [μmol h ⁻¹]
amorphes Ta ₂ O ₅ ^[a] ^[b]	1.0	145	46	24
orthorhombisches Ta ₂ O ₅ ^[a] ^[b]	1.0	—	125	43
mesoporöses Ta ₂ O ₅ ^[a] ^[b]	4.0	370 141	10 389 150 515	0 194 73 272

[a] Rohmaterial. [b] Templatfreies und calciniertes Material.

2.6. Alkalimetall-reduzierte mesoporöse Niob-, Tantal- und Titanmaterialien

Neuere Arbeiten unserer Gruppe zeigen, dass mesoporöse Niob-, Tantal- und Titanoxide als stöchiometrische Elektronenacceptoren sowie als Wirte für viele Elektronendonator-Verbindungen fungieren können, sodass die Tür für viele Reaktionen aufgestoßen wurde, bei denen Elektronen auf ein mesoporöses Wirtgitter übertragen werden. Das Syntheseverfahren zur Erzeugung besetzter d-Zustände in den Wänden der Mesostrukturen unterscheidet sich erheblich von früheren Verfahren, da die Elektronen erst *nach* der Bildung der Mesostruktur in das d-Band eingeführt werden. Der Einsatz lufempfindlicher niedervalenter Übergangsmetallalkoxidvorstufen, die während der Mesostrukturbildung oxidiert werden könnten, lässt sich auf diese Weise vermeiden.

Bei unseren Arbeiten erhielten wir Molekularsiebe mit reduzierten Übergangsmetallen durch Umsetzen von mesoporösem Nioboxid mit Natrium/Naphthalin in THF (Abbildung 6B).^[42] Die reduzierten Materialien waren grau bis schwarz und zeigten laut Röntgenpulverdiagramm und N₂-Adsorptionsisothermen, dass die Mesoporenstruktur nach der Reduktion erhalten geblieben war. Die XP-Spektren ergaben,

dass die Nb-3d_{5/2}- und Nb-3d_{3/2}-Emmissionen mit zunehmender Reduktion monoton hin zu kleineren Bindungsenergien verschoben werden, und zwar von 207.8 und 210.6 eV bei den nichtreduzierten Materialien hin zu 206.0 und 208.8 eV bei den mit 1 Äquivalent Natrium/Naphthalin reduzierten Proben. Dies ist mit einer graduellen Änderung der Oxidationsstufen der Niobzentren von Nb^V zu Nb^{IV} mit zunehmendem Natriumgehalt in Einklang. Zwei Einzelsignale für die Nb^{IV}- und Nb^V-Zentren konnten nicht aufgelöst werden. Dies ist vermutlich auf ein lokal auftretendes Elektronen-„Hopping“ zurückzuführen, das auf einer kürzeren Zeitskala stattfindet als die XPS-Messung.

Die Arbeiten wurden auf alle Alkalimetall-reduzierten mesoporösen Niob-, Tantal- und Titanoxide ausgedehnt.^[43] Die Stabilität gegenüber der Reduktion durch Alkalimetall nimmt in der Reihe Ta > Nb ≫ Ti ab, wie aus den Röntgenpulverdiagrammen nach der Reaktion abgeschätzt wurde. Die Bandlücken aller untersuchten Materialien lagen zwischen 3.3 und 4.0 eV, und der Abstand vom Störstellenband, von dem angenommen wird, dass es aus den Übergangsmetall-nd- ($n = 3(\text{Ti}), 4(\text{Nb}), 5(\text{Ta})$) und den Alkalimetall-ns-Bändern ($n = 2(\text{Li}), 3(\text{Na}), 4(\text{K}), 5(\text{Rb}), 6(\text{Cs})$) besteht, zum Leitungsband betrug etwa 2.1 eV, wie Rechnungen anhand von UV-Spektren ergaben (Abbildung 7). Interessanterweise waren alle

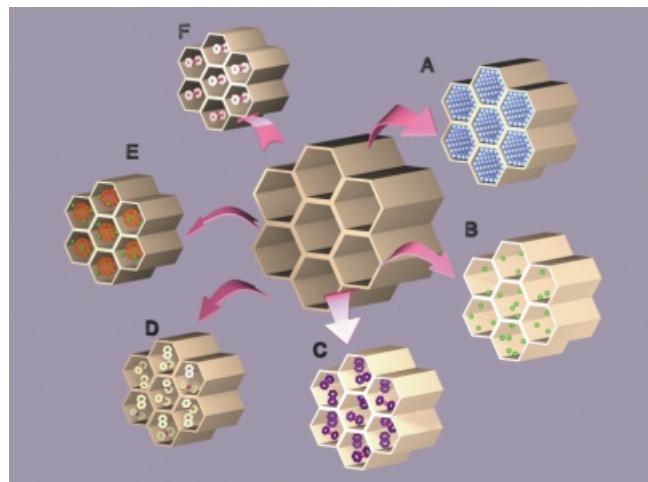


Abbildung 6. Reduktion von mesoporösem Nioboxid unter Bildung von: A) Material mit niedervalentem Niob an der Oberfläche (mit Bis(toluol)-niob); B) reduziertem Natriumniobat, das möglicherweise als Kathodenmaterial in Frage kommt (mit Natrium/Naphthalin); C) Material, das eine mit superparamagnetischen molekularen Ensembles gefüllte Mesostruktur aufweist (mit Cobaltocen); D) mesoporösen Spin-Gläsern (mit Nickelocen); E) eindimensionalen Kaliumfulleriddrähten innerhalb des mesoporösen Oxidgitters (mit K₃C₆₀); F) niederdimensionale metallorganischen Materialien mit „Elektronenloch“ (mit Bis(benzol)chrom).

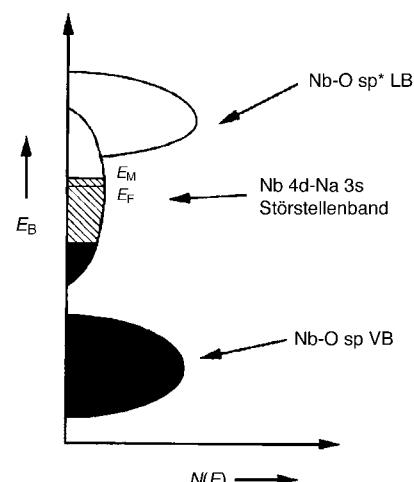


Abbildung 7. Energieniveaudiagramm von Alkalimetall-reduziertem M-TMS1 (M = Ta, Nb, Ti). Die Elektronen des Alkalimetalls befinden sich in einem Übergangsmetall-nd/Alkalimetall-ns-Störstellenband zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband der Mesostruktur. E_F und E_M markieren das Fermi-Niveau bzw. die Mobilitätskante. Schraffierte Bereiche stellen eine Region lokalisierter Zustände dar, welche sich nach unten in die schwarz gekennzeichneten, mit Elektronen gefüllten Niveaus des Störstellenbandes erstrecken; LB = Leitungsband, VB = Valenzband. (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [43].)

Alkalimetall-reduzierten Niob- und Tantaloxide Isolatoren (Leitfähigkeiten kleiner als $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), während das Li-Ti-Material Leitfähigkeiten von bis zu $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ aufwies. Die Isolatoreigenschaften der Tantal- und Niobmaterialien wurden Anderson-Lokalisierungseffekten zugeordnet, einem Phänomen, das bei Na-reduzierten amorphen Wolframoxiden Na_xWO_3 untersucht wurde.^[69] Da die Li-Ti-Materialien halbleitend sind, kann es sein, dass ein Anderson-Übergang in einen kontinuierlichen elektronischen Zustand stattfindet.

SQUID-magnetometrische Messungen liefern Hinweise für ein paramagnetisches Verhalten dieser Materialien. Die Gegenwart frei beweglicher Elektronen in den Strukturen wurde durch EPR-Messungen anhand eines für freie Elektronen typischen Signals bei $g = 2.003$ bestätigt. Die Cyclovoltammogramme der unreduzierten Titanmaterialien lieferten zwei eindeutige Signale bei 0.8 und 1.4 V, was auf eine reversible Reduktion/Oxidation des Oxiderüsts und damit auf eine potentielle Anwendung in Lithiumbatterien hinweist. Indem das Reduktionsmittel stöchiometrisch und fast ohne Porositätsverlust zurückerhalten wird, weisen diese Oxide einen eindeutigen Vorteil gegenüber anderen porösen Kathodenmaterialien auf, die typischerweise eine Phasenumwandlung zu einer nichtporösen Struktur eingehen, sobald mehr als einige zehntel Äquivalente Alkalimetall zugegeben werden.^[70] Vermutlich liegt dies an der größeren Strukturflexibilität der amorphen Wände mesoporöser Oxide im Unterschied zu den steiferen kristallinen Gerüsten anderer Kathodenmaterialien. Die unreduzierten Niob- und Tantalmaterialien wiesen dagegen sehr schwache oder keine elektrochemischen Redoxeigenschaften auf. Die hohe elektrische Kapazität dieser Materialien wurde einer Einschränkung der Ladungsträgerbeweglichkeit aufgrund von Elektronenlokalisierung zugeschrieben, die bei den Niob- und Tantalmaterialien stärker ausgeprägt ist als bei Titanmaterialien.

2.7. Superparamagnetische mesoporöse Nioboxid-Cobaltocen- und Nioboxid-Nickelocen-Komposite

Intercalationen von Cobaltocen in mesoporösem Nioboxid sind von herausragendem Interesse.^[71, 72] Cobaltocen ist ein starkes Reduktionsmittel und weist eine reiche Wirt-Gast-Einschlussschemie mit vielen Schichtmaterialien wie Sulfiden und Seleniden auf, die als Elektronenacceptoren fungieren können.^[73] Neuere Arbeiten unserer Gruppe zeigen, dass mesoporöses Nioboxid glatt mit Cobaltocen zu einem grauen Material reagiert (Abbildung 6C), das mit zunehmender Cobaltocenbeladung einen drastischen Übergang von paramagnetischem zu superparamagnetischem Verhalten zeigt, eine Eigenschaft, die normalerweise nur bei nanometergroßen kolloidalen Körnern aus Übergangsmetallen oder Übergangsmetallverbindungen auftritt. Interessanterweise reagiert Bulk- Nb_2O_5 nicht mit Cobaltocen, was darauf hinweist, dass die breitere Energieverteilung des d-Bandes in der amorphen Mesostruktur zu Zuständen führt, die energetisch niedrig genug liegen, um ein Elektron des Cobaltocens aufzunehmen.

Die Materialien wurden XP-spektroskopisch charakterisiert und wiesen $\text{Nb}-3\text{d}_{5/2}$ und $\text{Nb}-3\text{d}_{3/2}$ -Emissionen bei 206.8 bzw. 209.6 eV auf. Dies zeigt eine geringe Reduktion von Nb^{V}

zu Nb^{IV} -Zentren an, wenn man mit den Signalen der Ausgangsmaterialien vergleicht, die bei 207.6 und 210.4 eV liegen. Die $\text{Co}-2\text{p}_{3/2}$ -Region der in Gegenwart von mehr als 0.5 Äquivalenten Cobaltocen hergestellten Probe enthielt zwei einzelne Cobalsignale bei 779.7 und 781.1 eV, die vom Cobaltocen bzw. vom Cobaltoceniumion stammen. Wie der γ/T -SQUID-Auftragung entnommen werden kann, sind Materialien mit einem Co-Gehalt von mehr als 0.5 Äquivalenten superparamagnetisch mit einer Blocking-Temperatur (T_B) von 18 K (Abbildung 8, Kurve a). Man geht davon aus, dass die

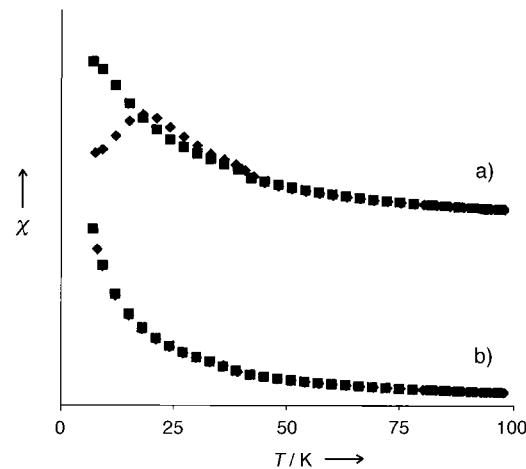


Abbildung 8. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität Cobaltocen-haltiger Nioboxid-Proben (◆: im Nullfeld gekühlt, anschließend Messung im Feld mit steigender Temperatur, ■: Messung im Feld mit sinkender Temperatur). a) Superparamagnetische Probe mit 0.5 Äquivalenten Cobaltocen; b) Probe mit 0.4 Äquivalenten Cobaltocen.^[71]

individuellen Spins in den magnetischen Nanodomänen unterhalb von T_B aufgrund thermischer Fluktuationen für bestimmte niedrigerenergetische Übergänge blockiert sind.^[74] Materialien mit weniger Cobaltocen waren paramagnetisch (Abbildung 8, Kurve b). Nach dem Erreichen des maximalen Gehalts an Cobaltoceniumionen in der Struktur wurde neutrales Cobaltocen zurückerhalten, was einer starken Wirt-Gast-Wechselwirkung zugeschrieben wurde. Dies war das erste beschriebene Beispiel von Superparamagnetismus in einem molekularen Ensemble.

Kürzlich wurde Superparamagnetismus auch in mesostrukturierten Tensidkompositen auf Eisenoxid-Basis beobachtet.^[75, 76] Der Superparamagnetismus wurde kleinen Domänen in den Wänden der Struktur zugeschrieben, was allerdings nicht überrascht, wenn man bedenkt, dass Kolloidkörner vieler Eisen-haltiger Materialien superparamagnetisches Verhalten zeigen. Da andere reduzierte mesoporöse Oxide nicht superparamagnetisch sind, muss der Ursprung für den kooperativen Magnetismus in diesen Systemen vom Cobaltocen in den Poren ausgehen sowie von Kopplungen kurzer Reichweite zwischen ungepaarten Elektronen der Cobaltzentren. Ob die ungepaarten Elektronen in den Wänden der Struktur mit den Spins der Cobaltspezies wechselwirken oder nicht, ist derzeit unbekannt. Was dieses System so ungewöhnlich macht, ist die Tatsache, dass Bulk-Cobaltocen paramagnetisch ist und Superparamagnetismus gewöhnlich in kleinen

Körnchen von Materialien beobachtet wird, deren Bulkphase ferromagnetisch ist.

Um die Faktoren zu bestimmen, die zum Superparamagnetismus in diesem System beitragen, wurden Porengröße, Porenwandstärke und Wandzusammensetzung variiert.^[72] Die Wandstärken und Porengrößen wurden systematisch von 15 bis 30 bzw. von 23 bis 33 Å variiert, während die Zusammensetzung der Wände von Niob zu Tantal und Titan verändert wurde. χ/T - sowie B/H -SQUID-Messungen wurden an allen Materialien durchgeführt. Die mittlere Teilchengröße wurde aus den Daten der magnetischen Messungen auf etwa 14 nm geschätzt.^[77] Die Porengröße und die Wandstärke der Mesostruktur scheinen wenig Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften zu haben. Die Domänengröße von 14 nm lässt sich eher durch das Vorliegen zigarrenförmiger Cluster auf Cobaltocen-Basis in einer einzelnen Pore erklären als durch kugelförmige Regionen, die sich über mehrere Poren durchmesser erstrecken, da ein gewisser Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften mit zunehmender Porenwandstärke auftreten sollte, wenn die Porenwände Teil der magnetischen Domänen wären. Die aus Cobaltocen und Ta-TMS1 oder Ti-TMS1 hergestellten Proben absorbierten viel weniger Cobaltocen – das meiste in Form des nichtmagnetischen Cobaltoceniumions – und waren auch lediglich paramagnetisch. Dass der Cobaltocengehalt in diesen Materialien niedriger war als in Strukturen auf Niob-Basis, wurde dem geringeren Oxidationsvermögen der Materialwände zugeschrieben. Aus diesen Untersuchungen geht eindeutig hervor, dass das Wirtmaterial gegenüber einer Reduktion durch einen Gast reaktiv genug sein muss, um in einem ersten Schritt eine kritische Menge Cobaltocen in Form von Cobaltoceniumionen zu absorbieren. Ist diese kritische Menge erst einmal erreicht, absorbiert das Material mehr Cobaltocen, jetzt aber in dessen neutraler Form. Sobald genügend Cobaltocen in den Poren aggregiert ist, wird das Material wegen der nun höheren Dichte ungepaarter Elektronen in den Porenwänden superparamagnetisch.

Um den Einfluss des Gesamtspins der Gastverbindung auf das magnetische Verhalten des Systems zu untersuchen, synthetisierten wir mesoporöse Komposite aus Nioboxid und Metallocenspezies mit mehr als einem ungepaarten Elektron pro Kern.^[78] So wurden neue Kompositmaterialien aus Nickelocen, das zwei ungepaarte Elektronen pro Nickelzentrum aufweist, und mesoporösem Nioboxid hergestellt (Abbildung 6D). Diese Materialien zeigten interessante, beladungsabhängige Übergänge vom superparamagnetischen (T_B bei 8 K) zum Spin-Glas-Verhalten, ein Phänomen, das gewöhnlich bei amorphen Metalllegierungen auftritt, in denen die Spins unterhalb einer bestimmten Temperatur in zufälliger Orientierung einfrieren. Wie XP-spektroskopisch festgestellt wurde, wiesen die Komposite auf Nickel-Basis im Allgemeinen eine weitaus geringere Beladung mit der metallorganischen Spezies auf (das molare Verhältnis von Ni zu Nb betrug 0.07:1) als die Komposite auf Cobalt-Basis, was auf die größere Zahl ungepaarter Elektronen in den Nickel-Materialien zurückgeführt wurde. Neutrales Nickelocen weist einen Triplett- und das Kation einen Dublettgrundzustand auf, während man beim Cobaltocen und beim Cobaltoceniumion einen Dublett- bzw. Singulettgrundzu-

stand findet. Auch bei Eisen-dotierten Palladiumlegierungen wurde ein Übergang von einem superparamagnetischen in einen Spin-Glas-Zustand nachgewiesen, wenn die Konzentration magnetisch aktiver Spezies in der Legierung erhöht wurde.^[79] Der Übergang zu einem Spin-Glas-Zustand in den Nickelocenkompositen trat bei einem Ni/Nb-Verhältnis von 0.1:1 auf. Derzeit untersuchen wir eine Reihe von magnetischen Eigenschaften, mit dem Ziel, den Ursprung des Superparamagnetismus und des Spin-Glas-Verhaltens bei dieser neuen Klasse reduzierter mesoporöser Komposite aufzuklären.

2.8. Niederdimensionale metallorganische molekulare Drähte in mesoporösen Nioboxidwirten

Während Sandwichkomplexe der späten Übergangsmetalle Isolatoren sind, deren magnetische Eigenschaften denen feiner Teilchen und amorpher Legierungen entsprechen, bilden die analogen Verbindungen der frühen Übergangsmetalle paramagnetische Materialien ($[CrCp_2]$, $[VCp_2]$, $[Cr(C_6H_6)_2]$, $[V(C_6H_6)_2]$; Abbildung 6F) mit Leitfähigkeiten bis zu $10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$.^[80] Bei allen Reaktionen dieser Composite wurde die Erhaltung der Mesostruktur röntgenpulverdiffraktometrisch und anhand von N_2 -Adsorptions/Desorptionsisothermen bestätigt. Beim $[Cr(C_6H_6)_2]$ -System wurden sowohl $[Cr(C_6H_6)_2]$ als auch $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ durch XPS- und EPR-Messungen in den Poren nachgewiesen. Die Nioboxidwände der Mesostruktur wiesen Anzeichen einer leichten Reduktion auf, was mit dem Elektronentransfer von der metallorganischen Verbindung auf das Wirtgitter in Einklang ist.

Die Leitfähigkeit der Materialien auf Chrom- und Vanadium-Basis wurde anhand eines Modells erklärt, dem zufolge das „Elektronenloch“ in der gemischvalenten metallorganischen Phase (das durch die Oxidation durch die Mesostruktur eingeführt wurde) als Ladungsträger fungiert, da in allen untersuchten Fällen sowohl kationische als auch anionische Spezies zur Leitfähigkeit beitragen und zuvor gezeigt wurde, dass die reduzierte Mesostruktur ein Isolator ist. Um den Einfluss des Dotierungsmittels auf die Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden Komposite aus mesoporösem Nioboxid und Bis(benzol)vanadium, Vanadocen oder Chromocen hergestellt.^[81] Die Leitfähigkeiten dieser Materialien betrugen 10^{-4} , 10^{-5} bzw. $10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$. Die gemischvalente Natur der metallorganischen Phase in dem jeweiligen Material wurde durch XPS- und EPR-Messungen nachgewiesen, wobei eindeutige Hinweise dafür gefunden wurden, dass in den Poren die Spezies $[V(C_6H_6)_2]/[V(C_6H_6)_2]^+$, $[VCp_2]/[VCp_2]^{2+}$ bzw. $[CrCp_2]/[CrCp_2]^+$ enthalten sind. Allerdings betragen die Beladungen weniger als 0.01 Äquivalente Dotierungsmittel pro Mol Niob und waren damit etwa fünfzigmal kleiner als beim Cobaltocensystem, das unter den gewählten Bedingungen ein reiner Isolator war. Diese Trends wurden mit einer Balance zwischen den Hubbard-Potentialen U und den Bandbreiten W in den entsprechenden Übergangsmetallen erklärt, bei denen jeweils das Elektronenloch in der gemischvalenten Phase als Ladungsträger angesehen wird.^[82]

Derzeit führen wir an diesen Materialien temperaturabhängige Festkörper-NMR- sowie Leitfähigkeitsuntersuchungen durch. Neuere, noch unveröffentlichte Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe ergaben, dass Bis(toluol)niob als Niobtransferreagens fungiert und damit effizient Niobatome auf der Oberfläche der Mesostruktur platziert werden können.^[83] In diesem Fall bildet sich keine gemischtvalente metallorganische Phase, wahrscheinlich wegen der Instabilität des Bis(toluol)niob-Kations.

2.9. Eindimensionale Alkalimetallfullerid-Drähte in mesoporösen Nioboxidwirten

Eine weitere Klasse elektroaktiver mesoporöser Übergangsmetallocide, mesoporöse Intercalationsverbindungen des Supraleiters K_3C_{60} in Nioboxid, wurde kürzlich von uns beschrieben (Abbildung 6E).^[84, 85] Da die elektronischen Eigenschaften von Alkalimetallfulleriden stark vom Reduktionsgrad abhängen,^[86] ist es ein wichtiger Aspekt, dass der Oxidationszustand der Fulleridphase in den Poren leicht durch Zugabe von Kalium/Naphthalin eingestellt werden kann. Die Porengröße des hier verwendeten mesoporösen Nioboxidwirts betrug 22 Å, gerade groß genug, dass K_3C_{60} -Moleküle (Länge der Elementarzelle ca. 14 Å) in die Poren passen. Dadurch ist es möglich, die Eigenschaften eindimensionaler Alkalimetallfulleride und die Einflüsse von „quantum confinement“ (=Quanteneffekte durch räumliche Begrenzung von Ladungsträgern) zu untersuchen.

Die Reaktion von K_3C_{60} und trimethylsilyliertem mesoporösem Nioboxid in THF lieferte ein Material, in dessen Poren ein Alkalimetallfullerid mit der Oxidationsstufe $n=0.5$ enthalten war (bei Fulleridsalzen des Typs M_nC_{60} ($M = K, Rb, Cs$) verschiebt sich die A_g -Mode um etwa 6 cm⁻¹ für jedes ganzzahlige Inkrement von n).^[86] Die Reduktion der Niob-Mesostruktur durch das Fullerid wurde anhand des XP-Spektrums deutlich; demzufolge liegt ein Reduktionsgrad vor, der dem äquivalent ist, den man bei Umsetzung von mesoporösem Nioboxid mit 0.4 Äquivalenten Kalium/Naphthalin erhält. Die Leitfähigkeit dieses Materials betrug $1.25 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und liegt damit mehrere Größenordnungen über der Leitfähigkeit von fulleridfreiem mesoporösem Nioboxid, das ebenfalls mit 0.4 Äquivalenten Kalium/Naphthalin reduziert worden war. Demnach sollte die Elektronenleitung in diesem Material über die Fullerideinheiten auf der Oberfläche oder über die Kanäle stattfinden, nicht aber über die Nioboxidwände der Struktur. Weitere Reduktion mit Kalium/Naphthalin zurück zum Zustand $n=3$ führte zu einer Leitfähigkeit $<10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Bei diesem Vorgang wurde keine weitere Reduktion der Nioboxidwände der Mesostruktur beobachtet.

Keines der Materialien wies einen T_c -Wert auf, der auf einen Übergang zu supraleitendem Verhalten schließen lässt. Dies ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, wie sehr Supraleitung von der Struktur abhängt. EPR-Untersuchungen zufolge verhalten sich die Fulleridphase und das freie Elektron in den Wänden der Mesostruktur wie isolierte Systeme. Die Leitfähigkeitsmuster dieser Materialien bei Raumtemperatur werden durch Rechnungen bestätigt, denen

zufolge K_3C_{60} aufgrund seines halbgefüllten t_{1u} -Bandes ein Mott-Hubbard-Isolator sein sollte^[86] und die zufälligen Lücken des Zustands mit $n=3$ die metallischen Eigenschaften von reinem K_3C_{60} verursachen.

Um die Abhängigkeit der Raumtemperaturleitfähigkeit des Fullerids in den Poren vom Oxidationszustand näher zu untersuchen, wurde das Stammkomposit mit $n=0.5$ in kleinen Schritten zu $n=4.5$ reduziert. Interessanterweise wurden zwei Leitfähigkeitsmaxima bei $n=2.6$ und 4.1 festgestellt.^[87] Die Leitfähigkeit der Materialien betrug an diesen Stellen 10^{-4} bzw. $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Das Maximum bei $n=2.6$ liefert einen indirekten Beleg dafür, dass diejenigen Kaliumfulleridphasen, die nicht im Zustand $n=3$ vorliegen, die Leitfähigkeit in Bulk- K_3C_{60} verursachen könnten. Das Maximum bei $n=4.1$ überrascht vielleicht noch mehr, da die Raumtemperaturleitfähigkeit dieses Kompositis fast so groß ist wie die von Bulk- K_3C_{60} , obwohl für den Zustand mit $n=4$ bislang Isolatoreigenschaften angenommen wurden.

Der Einfluss der Porengröße und der Wandzusammensetzung der mesoporösen Übergangsmetallocide auf die Leitfähigkeit der Kompositmaterialien wurde durch Verwendung von Titan- oder Tantal- anstelle von Niob-haltigen Materialien sowie durch Vergrößern der Poren auf 32 Å untersucht (die Größe reicht aus, um eine Pore über zwei Elementarzellen auszudehnen). Die Ergebnisse zeigten, dass auch bei anderen porösen Wirten zwei Maxima auftreten, allerdings unterschieden sich die Positionen der Maxima zu wenig, um irgendwelche Schlüsse daraus ziehen zu können. Die Porengröße scheint keine große Rolle zu spielen, sodass die elektronischen Eigenschaften erst bei drastischen Änderungen beeinflusst werden dürften.

Interessant war, dass die Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus beim Übergangspunkt zum Leitfähigkeitsmaximum in sämtlichen Proben im Zustand $n \approx 4.0$ zunahm. Dies entspricht einem Übergang zu metallischem Verhalten, möglicherweise unter Beteiligung einer günstigen Überlappung zwischen der Bandstruktur der Wände und der Fulleridphase. Um diese Hypothese zu bestätigen, führen wir derzeit temperaturabhängige Widerstandsmessungen durch.

2.10. Elektroaktive mesoporöse Wolframoxide

Cheng et al. berichteten kürzlich über die Synthese und Elektrochromieeigenschaften von mesoporösen Wolframoxidfilmen.^[88] Diese Materialien wurden durch Tauchbeschichten unter Verwendung von Blockcopolymeren als Template hergestellt, ein Verfahren, das von Stucky et al. entwickelt wurde.^[89, 90] Als Beschichtungslösung wurde eine Mischung aus WCl_6 , wasserfreiem Ethanol und dem Tri-blockpolymer $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (BASF, Pluronic P₁₂₃) eingesetzt; das Copolymer template wurde entweder durch Solvensextraktion oder durch Calcinen entfernt. Die Materialien wurden mit TGA, XRD und TEM sowie durch N_2 -Adsorption/Desorption charakterisiert, wobei für das Rohprodukt, für die solvensextrahierten sowie für die bei 300°C und 400°C calcinierten Proben die Zusammensetzungen $WO_{2.94} \cdot 2.8H_2O \cdot 0.011P_{123}$, $WO_{2.94} \cdot 1.3H_2O \cdot 0.001P_{123}$, $WO_{2.94} \cdot 0.8H_2O \cdot 0.0005P_{123}$ bzw. $WO_{2.97} \cdot 0.17H_2O$ bestimmt wurden.

Die Mesostrukturen wiesen recht regelmäßige Porendurchmesser auf, waren aber nicht gut geordnet und fielen beim Calcinieren bei 400 °C zusammen. Die BET-Oberflächen der solvensextrahierten und calcinierten (300 °C) Proben betrugen 155 bzw. 135 m² g⁻¹, und die entsprechenden durchschnittlichen Porengrößen waren 50 bzw. 45 Å.

Voltammetriemessungen an den mesoporösen Wolframoxidfilmen ergaben wohldefinierte Anodensignale für die bei 300 und 400 °C calcinierten Proben und gut ausgeprägte elektrochemische Reversibilität nach mehreren Zyklen. Die Cyclovoltammogramme der calcinierten Proben (300 °C) zeigten mehrere Anodensignale in den repetitiven Insertion-Desertion-Scans, die von unterschiedlichen Arten von Wasserstoff-Injektionsstellen und/oder der hohen Oberfläche des Films stammen könnten.

Die Elektrochromieeigenschaften von mesoporösem Wolframoxid wurden ebenfalls untersucht. Die optischen Änderungen der bei 300 °C calcinierten Probe und der ethanol-extrahierten Probe waren vollständig reversibel (Abbildung 9). Wolframoxide mit kleinen Oberflächen (z.B. nichtporöse Filme, erhalten durch Sol-Gel-Synthesen), die

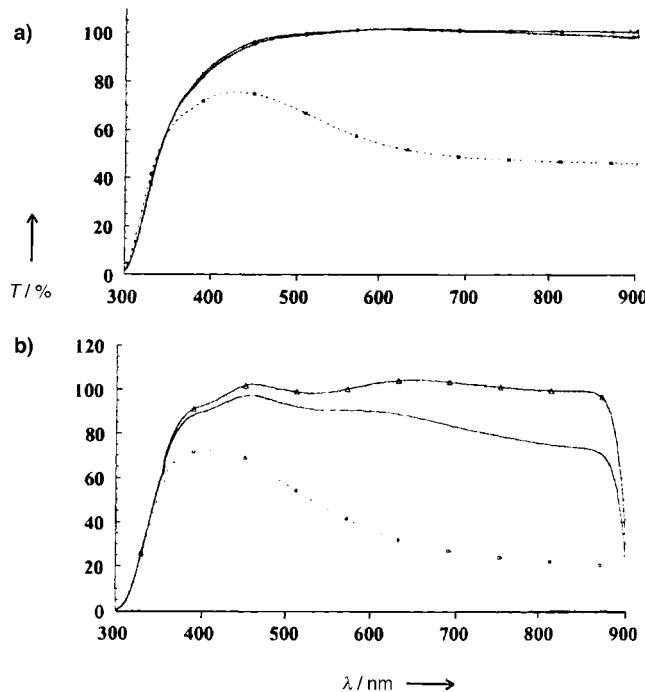


Abbildung 9. Transmissionsspektren von mesoporösen (a) und durch Sol-Gel-Synthese erhaltenen (b) Wolframoxidfilmen bei 300 K. △: ursprüngliche Probe; —: +0.8 V (erste Aufladung); ·····: -0.8 V (erste Entladung). (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [88].)

auf 300 °C und dann auf 400 °C aufgeheizt wurden, zeigten dagegen irreversible Färbungen/Ausbleichungen. Dieses Ergebnis wurde durch die zeitliche Transmissionsänderung bei 650 nm bestätigt; die Daten wurden durch Bestimmung der Absorption in Abhängigkeit vom Spannungsschritt erhalten. Die Färbeeffizienz der bei 300 °C calcinierten mesoporösen Wolframoxidfilme betrug für den ersten Zyklus 21.2 cm² C⁻¹. Chromoamperometrische Messungen für Spannungsstufen zwischen -0.8 V und +0.8 V (gegen gesättigte Kalomelelek-

trode) ergaben, dass mesoporöse Filme höhere elektrochemische Stabilitäten aufweisen als nichtporöse Filme aus Sol-Gel-Synthesen. Daher führt die hohe, durch die Mesoporosität bedingte Oberfläche der Wolframoxidfilme zu verbesserten elektrochemischen und Elektrochromeeigenschaften.

3. Mesostrukturierte Sulfide und Selenide

3.1. Mesostrukturierte Germaniumsulfide

Wegen der vermuteten elektronischen und optischen Eigenschaften und Affinitäten zu Schwermetallen wurden in jüngster Zeit die Synthesen und potentiellen Anwendungen mesostrukturierten Sulfide und Selenide untersucht. Ozin et al. berichteten kürzlich über eine neue Gruppe von Metallgermaniumsulfiden, hergestellt unter Verwendung von Tensidtemplaten, die ähnliche Strukturen wie MCM-41 aufweisen.^[41, 91] Mesostrukturierte Chalkogenidkomposite wie CdS,^[92–94] ZnS,^[95] SnS₂,^[96] GeS₂^[97] und CdSe^[98] wurden bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben.

Die repräsentative Synthesestrategie zur Herstellung dieser Materialien wurde von Stupp und Mitarbeitern entwickelt. Dabei wird H₂S oder H₂Se über eine hexagonale Mesophase geleitet, die den Ether C₁₈H₃₅(OCH₂CH₂)₁₀OH, Wasser und Cd^{II}- oder Zn^{II}-Salze enthält. Demgegenüber wurden die von Ozin et al. beschriebenen mesostrukturierten Metallgermaniumsulfide (Abbildung 10) durch Tensidtemplatanzordnung

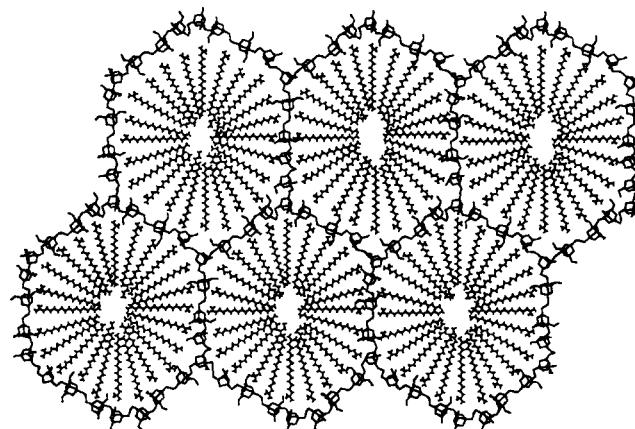


Abbildung 10. Postulierte Struktur eines mesostrukturierten Germaniumsulfids. (TMA)₄[Ge₄S₁₀] und (CTA)Br werden in Formamid gelöst, wobei eine viskose Mesophase aus adamantanoiden Clustern entsteht, deren Ladung vom Tensid neutralisiert wird. Bei Zugabe eines Metallsalzes verbinden sich die adamantanoiden Cluster zu einem supramolekularen hexagonalen mesostrukturierten Material, in dem die Cluster über Metallionen verknüpft sind.

aus adamantanoiden [Ge₄S₁₀]⁴⁻-Clustern in Formamid erhalten, wobei (TMA)₄Ge₄S₁₀ (TMA = Tetramethylammonium) als anorganische Vorstufe und C_nH_{2n+1}NMe₃⁺X⁻ (n = 12, 14, 16, 18 und X = Cl⁻, Br⁻) als Templat verwendet wurde. Um die Bildung gut geordneter hexagonaler Mesostrukturen zu ermöglichen, wurden Übergangsmetallionen wie Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ oder Cu⁺ zum Ladungsausgleich und als Kettenbildner zur Verknüpfung des anorganischen Gerüsts verwendet.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme und TEM-Abbildungen dieser Materialien zeigen moderat ausgeprägte Mesostrukturen mit wurmförmiger Morphologie und hexagonalen Elementarzellen (Abbildung 11). Die Raman-Spektren dieser



Abbildung 11. TEM-Aufnahmen von wurmförmigen $(\text{CTA})\text{NiGe}_4\text{S}_{10}$ -Strukturen. Eine vergrößerte Ansicht des Teilchens (rechts) bestätigte, dass die Kanäle dieses Materials parallel zur longitudinalen Achse der facettierten Form verlaufen. (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [91].)

mesostrukturierten Materialien enthielten überlappende Signale zwischen 240 und 320 cm^{-1} , die von Zn-S-Streckschwingungen stammen; dies bestätigte das Vorliegen von metall-verknüpften adamantanoiden Clustern im Material. Durch Festkörper- ^1H -(MAS)NMR- und CP- ^{13}C -(MAS)NMR-Spektroskopie (CP = Kreuzpolarisation; cross polarization) sowie mit TGA und Pyrolyse-Massenspektrometrie konnte bestätigt werden, dass das Material Tensid enthält. Im Massenspektrum wurden keine Signale für schwefelhaltige kleine Moleküle wie H_2S , HSMe und Me_2S beobachtet. Die Elementaranalysen stimmten mit der Summenformel $(\text{CTA})_2\text{M}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ überein, wobei bei den meisten Proben 3–10 Gew.-% nicht zuzuordnen waren. Nur 40 % des Tensids ließ sich mit Aceton aus den Materialien extrahieren, was darauf hinweist, dass die kationischen Tenside zum Ladungsausgleich für das anionische Gerüst sowie als Porenfüller zur Verstärkung der Mesostruktur fungieren.

Zur Beschreibung der Bildung dieser Materialien wurde ein Flüssigkristalltemplat-Mechanismus postuliert. Dabei koordinieren die terminalen negativ geladenen Sulfidgruppen des adamantanoiden Clusters in der zunächst gebildeten micellaren und zylindrischen flüssigkristallinen Phase aus $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$, TMA^+ und Tensidkationen schnell an die Übergangsmetallspezies und bilden ein hexagonales mesostrukturiertes Netzwerk. Wegen der wohldefinierten Natur der kristallinen Einheiten in den Wänden wird angenommen, dass vielfältige elektronische und optische Anwendungen möglich sind.

3.2. Weitere Sulfide und Selenide des Germaniums und des Zircons

Etwa gleichzeitig mit der Entwicklung der nichtwässrigen Syntheseroute für mesostrukturierte Germaniumsulfide aus $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ -Clustern durch Ozin und Mitarbeiter arbeiteten Kanatzidis und Mitarbeiter an der Synthese ähnlicher mesostrukturierter Metallgermaniumsulfide und -selenide ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NMe}_3)_2[\text{MGe}_4\text{Q}_{10}]$ ($\text{Q} = \text{S}$ und Se , $\text{M} = \text{Zn}$, Cd , Hg , Ni und Co ; $n = 12, 14, 16, 18$ ^[40, 99]) in Wasser (mit geringen Mengen Ethanol und Methanol). Bezuglich der Synthesemethode, der chemischen Formel, der dreidimensionalen Ge-

samtstruktur und der thermischen Stabilität der Materialien unterscheiden sich die Arbeiten von den Arbeiten der Ozin-Gruppe. Die Syntheseroute von Kanatzidis und Mitarbeitern umfasst eine stöchiometrische Metathese zwischen $[\text{Ge}_4\text{Q}_{10}]^{4-}$ -Ionen ($\text{Q} = \text{S}$, Se) und Metalldichloriden in Gegenwart von langkettenigen kationischen Tensiden bei 20–80 °C. Die Ladung des $[\text{Ge}_4\text{Q}_{10}]^{4-}$ -Clusters wird von einem M^{2+} - und zwei RNMe_3^+ -Ionen des Tensids kompensiert. Energiedispersive Mikroanalysen des resultierenden Materials ergaben die chemische Formel $(\text{RNMe}_3)_2[\text{MGe}_4\text{Q}_{10}]$, die sich etwas von den Formeln der Ozin-Materialien unterscheidet.^[41]

Röntgendiffraktogramme, Hochauflösungs-TEM-Aufnahmen und Atompaarverteilungsfunktionen wiesen auf mesostrukturierte Phasen mit kurzreichweiter lokaler Ordnung und nichtperiodischen, ungeordneten Wänden hin, die den Strukturen der mesoporösen Silicatphasen MSU-1, MSU-2 und MSU-3 stark ähneln.^[100] Die tensidgefüllten Poren des anorganischen Gerüsts bestanden aus adamantanoiden $[\text{Ge}_4\text{Q}_{10}]^{4-}$ -Clustern, die über zweiwertige Übergangsmetallionen verknüpft und nach Art eines Wurm-Loch-Musters mit einem konstanten durchschnittlichen Tunnel-Tunnel-Abstand organisiert waren (Abbildung 12). Die Porengrößen ließen

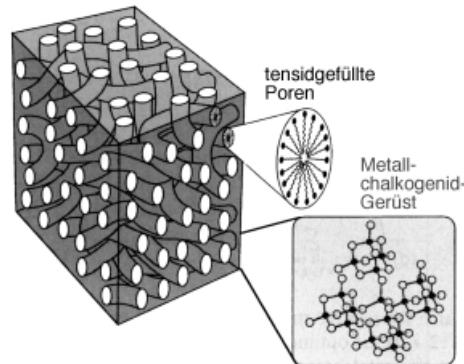


Abbildung 12. Postulierte Strukturmodell der C_nMGeQ -Phasen. Das amorphe Gerüst wird von den wurmförmigen Micellen der Tensidmoleküle durchlöchert.^[40]

sich durch Variieren der Länge der Tensidketten und der Gesamtstruktur des $[\text{MGe}_4\text{Q}_{10}]^{2-}$ -Gerüsts auf Werte zwischen 30 und 45 Å einzustellen. Den Raman- und IR-Spektren zufolge waren die adamantanoiden Cluster intakt und belegten das Vorliegen zusätzlicher M-Q-Bindungen. Alle Materialien waren Halbleiter mit breiten Bandlücken von 1.0 bis 3.6 eV, wobei die Breite der Bandlücken unabhängig von der Länge der Tensidketten war. Durch drei- bis viertägiges Erhitzen des Materials auf etwa 180 bis 220 °C unter Vakuum konnten etwa 70–80 % des im anorganischen Gerüst enthaltenen Tensids entfernt werden, ohne dass die Mesostruktur zusammenbrach.

Mn^{2+} -haltige Materialien zeigten ein anderes Verhalten und fielen weder in einem der oben beschriebenen nichtwässrigen noch im wässrigen Medium aus. Dieses Problem ließ sich dadurch lösen, dass $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$, MnCl_2 und Mesityltrimethylammoniumbromid in einer Hydrothermalsynthese im stöchiometrischen Verhältnis miteinander umgesetzt wur-

den.^[101] Mit diesem Syntheseverfahren konnten neuartige hexagonal geordnete mesostrukturierte Metallgermaniumsulfide mit nur kurzreichweiteriger Ordnung hergestellt werden. Die Halbleitereigenschaften wurden anhand von Festkörperabsorptionsspektren bestimmt, aus denen sich eine Bandlücke von 2.84 eV ergab.

Dreiwertige Kationen wie Ga^{3+} und In^{3+} können ebenfalls die Cluster in diesen Materialien verknüpfen, wobei lichtemittierende mesostrukturierte Sulfide mit hexagonaler Ordnung entstehen.^[102] Die Mesostrukturen ähnelten denen der M^{2+} -haltigen Materialien, und die optische Absorption bestätigte die Halbleitereigenschaften. Die chemische Formel beider Materialien ließ sich mit etwa $(\text{CPy})_2\text{M}_{1.3}\text{Ge}_4\text{S}_{11}$ ($\text{CPy} = \text{Cetylpyridinium}$, $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$, In^{3+}) wiedergeben, was einem sehr hohen Metallgehalt entspricht, der allein durch den Ladungsausgleich zwischen Tensid, Metallionen und Clusteranionen nicht erklärt werden kann; vermutlich spielt die Gegenwart von S^{2-} -Spezies hier eine Rolle. Einzigartig an diesen beiden Materialien war die intensive Photolumineszenz nach Anregung mit Licht höherer Energie als die der Bandlücken. Beispielsweise wurde bei Anregung von $(\text{CPy})\text{GaGeS}$ und $(\text{CPy})\text{InGeS}$ mit Licht der Energie 3.35 eV (370 nm) bei 77 K eine intensive grüne Emission mit einem Maximum bei 2.35 eV (528 nm) bzw. 2.32 eV (535 nm) beobachtet (Abbildung 13). Die optoelektronischen Eigenschaften stammen möglicherweise vom Pyridiniumchromophor des Tensids.

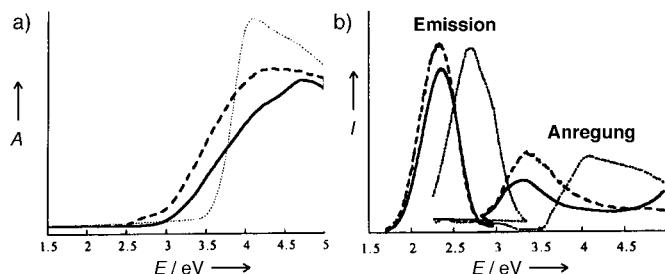


Abbildung 13. a) Elektronenabsorptionsspektren von mesostrukturierten Sulfiden. b) Photolumineszenz- und Anregungsspektren derselben Materialien. ---: $(\text{CPy})\text{InGeS}$, —: $(\text{CPy})\text{GaGeS}$, ·····: $(\text{CPy})\text{Br}$. (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [102].)

Diese Methode für die supramolekulare Zusammenlegung von Chalkogenidnanokompositen konnte auf die Synthese stabiler binärer Systeme als Baueinheiten – darunter sind $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{4-}$ - und $[\text{Ge}_4\text{Q}_{10}]^{4-}$ -Cluster ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) – für anorganische Gerüste erweitert werden.^[103] Der Cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ wurde deswegen ausgewählt, weil er in biologischen Systemen auftritt und in lebenden Organismen am Elektronentransfer sowie an katalytischen und enzymatischen Prozessen wesentlich beteiligt ist.^[104] Das Material wurde in einer nichtwässrigen Solvensmischung aus Formamid und DMF hergestellt und wies eine hexagonale mesoskopische Ordnung auf. Diese allgemein anwendbare Methode hat einen Weg zu stabilen multifunktionellen Hybridsystemen bereitet.

Eine weitere neue Klasse mesostrukturierter Selenidhalbleiter mit offener Gerüststruktur auf der Basis tetraedrischer $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Ionen wurde kürzlich ebenfalls von der Arbeits-

gruppe um Kanatzidis beschrieben.^[105] Diese Materialien sind nicht nur wegen ihrer interessanten elektronischen Eigenschaften bedeutend, sondern auch wegen ihrer variablen Porenanordnung, zu denen ungeordnete Wurm-Loch-förmige, hexagonale und sogar kubische Phasen zählen. Es ist bekannt, dass $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ eine tetraedrische Struktur ähnlich $[\text{SiO}_4]^{4-}$ aufweist und kleiner und schwerer ist als $[\text{Ge}_4\text{Q}_{10}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Daher wurde erwartet, dass diese Materialien topologisch den Silicaten ähneln und Halbleiter mit schmaleren Bandlücken als in Metallgermaniumchalkogeniden bilden.

Die Materialien wurden durch räumlich kontrollierte Zusammenlagerung von $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Ionen in Formamid mit verschiedenen zweiwertigen Metallionen wie Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} und Hg^{2+} und in Gegenwart von Cetylpyridiniumtensiden als Template hergestellt. Die allgemeine chemische Zusammensetzung wurde mit der Formel $(\text{CPy})_{4-2x}\text{M}_x\text{SnSe}_4$ ($1.0 < x < 1.3$) angegeben. Röntgendiffraktogramme und TEM-Aufnahmen belegten, dass die unter gleichen Synthesebedingungen erhaltenen Materialien hexagonale Mesostrukturen ähnlich der von MCM-41 aufweisen, mit Ausnahme der Zinkverbindung, die eine kubische Mesostruktur ähnlich der von MCM-48 einnimmt. Die Strukturen der Zinkmaterialien hingen von der Tensidkonzentration ab. Reduzierte man die Konzentration um 50 %, so wies das Produkt eine hexagonal geordnete Mesophase mit gleichförmiger Porengröße auf. Das Vorliegen tetraedrischer $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Cluster wurde mit ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie belegt. Die Bandlücken liegen UV/Vis/NIR-Spektren zufolge zwischen 1.4 und 2.4 eV und ähneln damit den Bandlücken von CdTe- (1.45 eV) und GaAs-Halbleitern (1.54 eV). Zwar bleiben diese Materialien bislang beim Entfernen der Template nicht vollständig stabil, ihre faszinierenden geordneten Strukturen und ihre ungewöhnlichen optoelektronischen Eigenschaften könnten aber zu Anwendungen führen, bei denen zugängliche innere Hohlräume nicht erforderlich sind.

4. Mesostrukturierte Metalle

4.1. Mesostrukturiertes Platin

Wegen der Bedeutung nullwertiger Übergangsmetallzentren bei vielen Katalysereaktionen ist die Synthese nanostrukturierter Metalle mit großen Oberflächen und kontrolliert einstellbaren Porositäten eine besondere Aufgabe für Materialwissenschaftler. 1997 berichteten Attard et al. über die Synthese von mesostrukturiertem metallischem Platin in wässrigem Medium unter Verwendung tensidischer Flüssigkristalltemplate.^[106] In diesen Arbeiten wurden Hexachloroplatinsäure $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ und Ammoniumtetrachloroplatinat $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ als Metallquelle sowie Octaethylenglycolmonohexadecylether $\text{C}_{16}(\text{EO})_8$ als Templat zur Bildung hexagonaler Strukturen verwendet. Zur Synthese von mesostrukturiertem Platin wurde nach der Selbstorganisation $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ bzw. $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ mit reinem Fe, Zn, Hg oder Hydrazinhydrat in situ reduziert. Das Tensid, die Metallrückstände und kleine Moleküle wurden durch wiederholtes Extrahieren mit Aceton, Wasser und Salzsäure solange entfernt, bis keine

weiteren Gewichtsverluste beim Erhitzen bis 600 °C in Luft nachgewiesen werden konnten.

Rasterelektronenmikroskopie(SEM)-Untersuchungen zu folge bestehen die Materialien aus Partikeln mit Durchmessern zwischen 90 und 500 nm; TEM-Aufnahmen belegten die Bildung kleiner Körner mit hexagonalen Mesostrukturen, die Porengrößen von 30 Å und Porenwandstärken von 30 Å aufweisen (Abbildung 14). Diese Ergebnisse waren in Einklang mit dem breiten und schlecht aufgelösten Röntgenpulverdiagramm, das auf kleine hexagonale Domänen oder

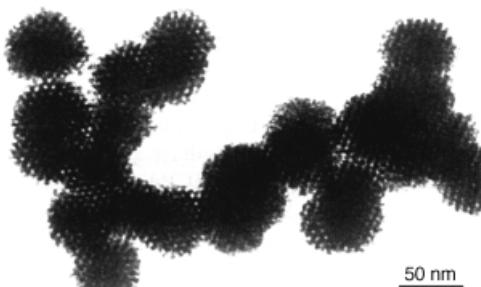
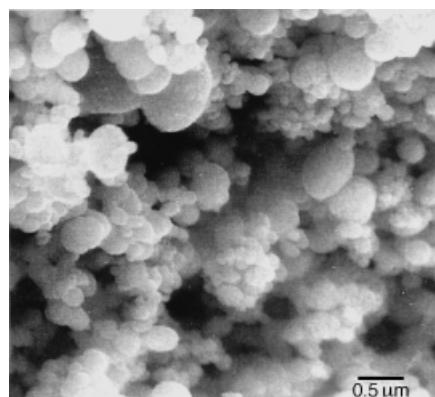


Abbildung 14. Oben: SEM-Bild einer extrahierten Probe von mesoporösem Platin; unten: TEM-Bild von H₁-Platin. Das Material wurde in Aceton suspendiert und fünf Minuten mit Ultraschall behandelt; anschließend wurde ein Tropfen dieser Suspension auf ein Kohlenstoff-beschichtetes Kupfernetz aufgetragen.^[106]

große amorphe Bereiche der Probe hinwies. Die EXAFS-Daten (EXAFS = Röntgenabsorptionsfeinstruktur; extended X-ray absorption fine structure) für die Pt-L_{III}-Kante bestätigten das Vorliegen von reinem Platin, und es konnten keine rückstreuenden Sauerstoffschalen festgestellt werden. Die Amplitude im EXAFS-Spektrum und damit die Koordinationszahlen von mesoporösem Platin waren kleiner als von nichtporösem metallischem Platin, ein Befund, den man der großen Oberfläche der mesoporösen Materialien zuschreiben kann. In einer weiteren Arbeit wurde die Synthesemethode auf die Herstellung dünner Filme erweitert.^[107] N₂-Adsorptionsmessungen ergaben, dass Oberflächen von 23 m² g⁻¹ vorlagen, was etwa der Oberfläche von kolloidalem Platin entspricht.

Der folgende Mechanismus wurde für die Mesostrukturbildung dieser neuen Materialgruppe postuliert: An der

Grenzfläche zwischen hydrophoben und hydrophilen Domänen der mikrophasenseparierten Umgebung sind stabilisierte metallhaltige Vorstufen vorhanden. Die schnelle Reduktion der Platinsalze liefert dann an der Grenzfläche kleine kolloidale Primärmetallteilchen, die agglomerieren und koaleszieren, bis die Wände homogen werden. Das Verfahren wurde kürzlich auf Flüssigkristalltemplsynthesen von Ru/Pt-Legierungen angewendet^[108] und liefert als allgemeine Synthesemethode einen viel versprechenden Ansatz für die Herstellung mesostrukturierter metallischer Materialien, die als Hydrierkatalysatoren und beim Design von Brennstoffzellen eingesetzt werden könnten.

4.2. Metallcarbonyle als Baueinheiten für Mesostrukturen

1998 berichteten wir über Versuche zur Synthese von mesoporösem Platin unter Verwendung von Metallcarbonyl-Anionen und kationischen Tensiden als Baueinheiten. Die zunächst gebildeten selbstorganisierten Platincarbonyl-Tensidphasen wurden dabei zur Eliminierung des Kohlenmonoxids und Isolierung der reinen Metallmesostruktur thermisch oder photolytisch zersetzt.^[109] Wenn auch diese Arbeiten nur zur Bildung von Schichtstrukturen führten, schließen wir sie hier wegen der Neuartigkeit und des potentiellen Nutzens dieser Methode ein. Ionische Metallcarbonylcluster ($\text{Na}_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n$, $n=3-5$) wurden wegen ihrer flexiblen Zusammensetzungen, Größen und durchschnittlichen Ladung am Platinzentrum sowie wegen der relativ leichten thermischen Zersetzung zum reinen Metall als Baueinheiten ausgewählt. Als Template wurden Trimethylammoniumtenside verwendet (Abbildung 15).

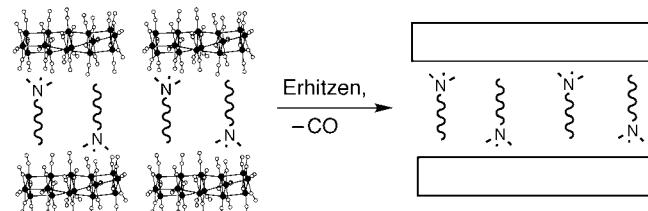


Abbildung 15. Erhitzen von Platincarbonyl-Schichtphasen führt zur Abgabe von CO und der Bildung eines neuen Schichtmaterials auf Platin-Basis.^[109]

Die Struktur dieser Materialien ist aus verzahnten Schichten aufgebaut. Eine Änderung des Metall/Tensid-Verhältnisses (durch Variation der Metallcarbonylclustergröße) oder Ausfällen aus kaltem Methanol ohne Zugabe von entgastem Wasser hatte keinen Einfluss auf die Natur der mesostrukturierten Schichtphase. Hexagonale oder kubische Phasen wurden daher nicht nachgewiesen. Beim Entfernen des Kohlenmonoxids aus den Rohprodukten durch Erwärmen der Proben auf 70 °C im dynamischen Vakuum veränderte sich die Struktur nicht (abgesehen von einer geringfügigen Verkürzung der Schicht-Schicht-Abstände von 19.6 Å auf 19.1 Å). Das Fehlen von regelmäßig angeordneten Lücken zwischen den Platineinheiten innerhalb jeder Schicht spricht

dafür, dass die einzelnen Platincluster kondensiert vorlagen oder die Lücken zu klein waren, um nachgewiesen werden zu können. Elementaranalysen und ^{13}C -MAS-NMR-Spektren bestätigten das Vorliegen von Tensid in diesem Material. Platinoxid konnte mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie nicht nachgewiesen werden. Weiteres Erwärmen auf 120 °C für zwei Tage führte zur Zerstörung der Schichtstruktur und zur Bildung einer amorphen Phase.

Obwohl sich nur Schichtstrukturen bildeten, zeigte diese Untersuchung, dass Metallcarbonyl-Anionen als Vorstufen für die Herstellung pseudometallischer Phasen in Frage kommen. Die Abgabe von CO und die Kondensation der Wände bei thermischer oder photolytischer Umsetzung sind dabei völlig analog zu dem Verlust von Wasser und der Bildung von Metall-Sauerstoff-Brücken bei Sol-Gel-Synthesen von Metalloxiden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Aus diesem Aufsatz geht hervor, dass die Forschung auf dem Gebiet mesoporöser nichtsilicatischer Materialien in den letzten Jahren enorm ausgedehnt wurde und Anwendungen dieser interessanten Materialien nicht mehr besonders lange auf sich warten lassen dürfen. Mit kontrolliert einstellbarer Porosität, großen inneren Oberflächen und Hohlräumen und durch die Kombination mit den variablen Oxidationsstufen von Übergangsmetallen oder Halbleitereigenschaften von Sulfiden und Seleniden weist diese Materialklasse viele bedeutende Eigenschaften auf, die bislang mit Zeolithen oder mesoporösen Silikaten nicht zugänglich waren. Materialien dieser Art wurden bereits für die Verwendung in der Photokatalyse, in Brennstoffzellen und für katalytische Oxidationen und Reduktionen entwickelt – viele weitere Anwendungen stehen zweifellos bevor.

Die Fähigkeit mesoporöser Übergangsmetallocide, als stöchiometrische Elektronenacceptoren zu fungieren, machte diese zu nahe liegenden Kathodenmaterialien und ermöglichte die Entdeckung neuartiger eindimensionaler lochdotierter molekularer Metalle mit ungewöhnlichen elektronischen und magnetischen Eigenschaften, die die entsprechenden Bulk-Materialien nicht aufweisen. Die optoelektronische Aktivität von Seleniden und Sulfiden mit schmalen Bandlücken könnte zur Entwicklung verbesserter Materialien für lichtsammelnde Systeme führen. Da die Forschung an porösen Materialien noch in den Kinderschuhen steckt, ist klar, dass wir heute erst den Beginn einer Entwicklung erleben, die sich bereits jetzt zu einem der am stärksten bearbeiteten und interessantesten Teilgebiete der Materialwissenschaften entwickelt hat.

Diese Arbeit wurde vom Ontario Premier's Research Excellence Award Program, vom NSERC und vom Petroleum Research Fund unterstützt. Wir danken Viktoria Mouratova für die Bildgestaltung.

Eingegangen am 2. Juli 2001 [A481]
Übersetzt von Dr. Markus Hölscher, Aachen

- [1] O. G. Schmidt, N. Schmarje, C. Deneke, C. Müller, N.-Y. Jin-Phillipp, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 756–759.
- [2] M. J. Whitcombe, E. N. Vulfson, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 467–478.
- [3] K. Y. Lee, M. C. Peters, D. J. Mooney, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 837–839.
- [4] T. Q. Nguyen, J. Wu, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 609–611.
- [5] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712; b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Shepard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [6] a) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191; b) A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1995**, *267*, 1138–1143; c) U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1387–1388.
- [7] P. T. Taney, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 321–323.
- [8] C.-Y. Chen, S. L. Burkette, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 27–34.
- [9] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 523–529.
- [10] P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 561–564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 515–518.
- [11] H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1997**, *386*, 692–695.
- [12] D. Walsh, S. Mann, *Nature* **1995**, *377*, 320–323.
- [13] E. Chomsky, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1071–1078.
- [14] M. E. Davis, *Nature* **1993**, *364*, 391–393.
- [15] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56–77.
- [16] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H.-P. Hentze, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 154–159.
- [17] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [18] P. T. Taney, T. J. Pinnavaia, *Science* **1996**, *271*, 1267–1269.
- [19] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, *389*, 948–951.
- [20] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538–540.
- [21] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, *281*, 802–804.
- [22] D. J. Norris, Yu. A. Vlasov, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 371–376.
- [23] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317–320.
- [24] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 461–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 426–430.
- [25] D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3126–3136.
- [26] T. Sun, J. Y. Ying, *Nature* **1997**, *389*, 704–706.
- [27] D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 209–214.
- [28] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 874–881.
- [29] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 596–600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 541–543.
- [30] J. S. Reddy, A. Sayari, *Catal. Lett.* **1996**, *38*, 219–223.
- [31] M. S. Wong, D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Nanostruct. Mater.* **1997**, *9*, 165–168.
- [32] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2202–2206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014–2017.
- [33] P. Liu, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Commun.* **1997**, 577–578.
- [34] D. M. Antonelli, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 488–492.
- [35] D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *30*, 315–319.
- [36] Y. Wang, X. Tang, L. Lin, W. Huang, Y. R. Hacohen, A. Gedanken, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1183–1186.
- [37] Y. Takahara, J. N. Kondo, T. Takata, D. Lu, K. Domen, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1200–1206.
- [38] Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science* **1997**, *276*, 926–929.
- [39] M. Mamak, N. Coombs, G. Ozin, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 198–202.
- [40] M. Wachhold, K. K. Rangan, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 85–91.
- [41] M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *397*, 681–684.

- [42] M. Vetraino, M. Trudeau, D. Antonelli, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 337–341.
- [43] M. Vetraino, M. Trudeau, D. Antonelli, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2088–2095.
- [44] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 563–588; B. C. H. Steele, *Nature* **1999**, *400*, 619–621.
- [45] H. Verweij, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1483–1486; A. Ziehfried, U. Simon, W. F. Maier, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 424–427; F. P. F. van Berkel, F. H. van Heuveln, J. P. P. Huijsmans, *Solid State Ionics* **1994**, *72*, 240–247; B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **1997**, *94*, 239–248; H. Shiga, T. Okubo, M. Sadakata, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4479–4486.
- [46] M. Mamak, N. Coombs, G. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8932–8939.
- [47] M. Mamak, N. Coombs, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 59–63.
- [48] Neeraj, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1631–1634.
- [49] H. Zheng, M. W. Colby, J. D. Mackenzie, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1988**, *121*, 537–540; B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 795–805.
- [50] D. Zhao, D. Goldfarb, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2571–2578.
- [51] T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1429–1430.
- [52] D. M. Antonelli, M. Trudeau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1555–1559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1471–1475.
- [53] G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 17–27.
- [54] S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, G. A. Ozin, *Nature* **1995**, *378*, 47–50.
- [55] M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, J.-C. Charlier, P. M. Ajayan, *Science* **2000**, *288*, 1226–1229.
- [56] R. J. Davis, J. Gainer, G. O'Neal, I.-W. Wu, *Water Environ. Res.* **1994**, *66*, 50–53.
- [57] G. Al-sayyed, J. C. D'Oliveira, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, *58*, 99–114.
- [58] F. Saladin, L. Forss, I. Kamber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 533–534.
- [59] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 21–26; H. Yamashita, N. Kamada, H. He, K. Tanaka, S. Ehara, M. Anpo, *Chem. Lett.* **1994**, 855–858.
- [60] S. Yamagata, M. Nishijo, N. Murao, S. Ohta, I. Mizoguchi, *Zeolites* **1995**, *15*, 490–493.
- [61] A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141–145.
- [62] K. Sayama, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *J. Catal.* **1990**, *124*, 541–547.
- [63] K. Tanaka, K. Harada, S. Murata, *Sol. Energy* **1986**, *36*, 159–161.
- [64] V. F. Stone, Jr., R. J. Davis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1468–1474.
- [65] Y. Takahara, J. N. Kondo, T. Takata, D. Lu, K. Domen, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1194–1199.
- [66] A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 571–575.
- [67] T. Ishihara, H. Nishiguchi, K. Fukamachi, Y. Takita, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1–10.
- [68] K. Sayama, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *77*, 243–247.
- [69] P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, New York, **1987**.
- [70] S. L. Brock, N. Duan, Z. R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S. L. Suib, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2619–2628.
- [71] S. Murray, M. Trudeau, D. Antonelli, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1339–1342.
- [72] S. Murray, M. Trudeau, D. Antonelli, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5901–5908.
- [73] D. O'Hare, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 121–126.
- [74] H. J. Blythe, V. M. Fedosyuk, *J. Phys. Condens. Matter* **1995**, *7*, 3461–3469.
- [75] G. Wirnsberger, K. Gatterer, H. P. Fritzer, W. Grogger, B. Pillep, P. Behrens, M. F. Hansen, C. B. Koch, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1453–1466.
- [76] G. Wirnsberger, K. Gatterer, H. P. Fritzer, W. Grogger, B. Pillep, P. Behrens, M. F. Hansen, C. B. Koch, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1467–1472.
- [77] S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer, J. P. Bucher, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 11887–11891.
- [78] M. Vetraino, X. He, M. Trudeau, D. Antonelli, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1755–1759.
- [79] T. D. Shen, R. B. Schwarz, J. D. Thompson, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4110–4119.
- [80] X. He, M. Trudeau, D. Antonelli, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1036–1039.
- [81] X. He, M. Trudeau, D. Antonelli, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6463–6468.
- [82] X. He, M. Trudeau, D. Antonelli, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4808–4816.
- [83] M. Vetraino, X. He, M. Trudeau, D. Antonelli, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [84] B. Ye, M. Trudeau, D. Antonelli, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 29–33.
- [85] B. Ye, M. Trudeau, D. Antonelli, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 561–565.
- [86] a) R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3924–3927; b) M. J. Rosseinsky, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2665–2685.
- [87] B. Ye, M. Trudeau, D. Antonelli, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2730–2741.
- [88] W. Cheng, E. Baudrin, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 92–97.
- [89] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813–2826.
- [90] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *396*, 152–155.
- [91] M. J. MacLachlan, N. Coombs, R. L. Bedard, S. White, L. K. Thompson, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12005–12017.
- [92] P. Osenar, P. V. Braun, S. I. Stupp, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 1022–1025.
- [93] P. V. Braun, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature* **1996**, *380*, 325–328.
- [94] S. I. Stupp, P. V. Braun, *Science* **1997**, *277*, 1242–1248.
- [95] J. Li, H. Kessler, M. Soulard, L. Khouchaf, M. H. Tuiler, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 946–949.
- [96] T. Jiang, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1099–1108; T. Jiang, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1641–1648.
- [97] M. Fröba, N. Oberender, *Chem. Commun.* **1997**, 1729–1730.
- [98] Neeraj, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 279–280.
- [99] M. Wachhold, K. K. Rangan, M. Lei, M. F. Thorpe, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 21–35.
- [100] E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 533–536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 516–518; S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1180–1183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1102–1105.
- [101] K. K. Rangan, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2629–2632.
- [102] K. K. Rangan, P. N. Trikalitis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10230–10231.
- [103] P. N. Trikalitis, T. Bakas, V. Papaefthymiou, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4732–4736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4558–4562.
- [104] H. Beinert, R. H. Holm, E. Münc, *Science* **1997**, *277*, 653–659.
- [105] P. N. Trikalitis, K. K. Rangan, T. Bakas, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2001**, *410*, 671–675.
- [106] G. S. Attard, C. G. Göltner, J. M. Corker, S. Henke, R. H. Templer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1372–1374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1315–1317.
- [107] G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, J. H. Wang, *Science* **1997**, *278*, 838–840.
- [108] G. S. Attard, S. A. A. Leclerc, S. Maniguet, A. E. Russell, I. Nandhakumar, P. N. Bartlett, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1444–1446.
- [109] T. Bell, D. Antonelli, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 846–849.