

DOI: 10.1002/ange.200500514

Untersuchung der solvothermalen Bildung von MoO₃-Fasern mithilfe komplementärer In-situ-EXAFS/EDXRD-Techniken**

Alexej Michailovski, Jan-Dierk Grunwaldt,
Alfons Baiker, Ragnar Kiebach, Wolfgang Bensch und
Greta R. Patzke*

Für die Entwicklung von Nanomaterialien sind effiziente und flexible Verfahren zur Synthese von Nanoteilchen eine unabdingbare Voraussetzung.^[1–5] Unter den vielfältigen anorganischen Nanomaterialien zeichnen sich Übergangsmetalloxide durch eine besonders große Bandbreite wichtiger Eigenschaften und Anwendungen aus.^[6,7] Funktionalisierung und Ausrichtung solcher nanoskaligen Oxide werden durch die Verwendung von Teilchen mit anisotroper Morphologie enorm erleichtert.^[8] Unter den Übergangsmetalloxiden nimmt MoO₃ eine besondere Stellung ein, da es für zahlreiche technische Prozesse, z. B. in der Katalyse^[9–11] und der Sensortechnologie,^[12–13] geeignet ist. Wir haben daher vor kurzem eine einfach anzuwendende und handhabbare Solvothermal-synthese für MoO₃-Fasern mit einem hohen Aspektverhältnis entwickelt.^[14–15]

Solvothermalreaktionen sind vielseitige Syntheseverfahren, die den jeweiligen präparativen Anforderungen angepasst werden können.^[16] Dies wird insbesondere zur Steuerung der Partikelgröße bei der Synthese anorganischer Nanomaterialien genutzt.^[17–18] Schwierig bleibt allerdings die Kontrolle der vielfältigen Parameter, die zur Entwicklung

[*] Dipl.-Chem. A. Michailovski, Dr. G. R. Patzke
Laboratorium für Anorganische Chemie
ETH Hönggerberg, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-633-4692
E-mail: patzke@inorg.chem.ethz.ch
Dr. J.-D. Grunwaldt, Prof. Dr. A. Baiker
Institute for Chemical and Bioengineering
ETH Hönggerberg, 8093 Zürich (Schweiz)
Dipl.-Chem. R. Kiebach, Prof. Dr. W. Bensch
Institut für Anorganische Chemie
Universität Kiel, 24098 Kiel (Deutschland)

[**] Wir danken Prof. Dr. R. Nesper (ETH Zürich) für die Unterstützung dieser Arbeit. Für die Gewährung von Messzeit an den Beamlines X1 und F3 für In-situ-EXAFS bzw. EDXRD-Experimente danken wir dem HASYLAB (DESY, Hamburg). Wir danken den Messplatzbetreuern, Julia Wienold und M. Hermann, sowie Matteo Caravati und Michael Ramin (ICAB, ETH Zürich) für ihre Hilfe bei den EXAFS-Messungen. Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich, dem Schweizerischen Nationalfonds (MaNEP – Materials with Novel Electronic Properties) und dem Nationalen Forschungsprogramm „Supramolecular Functional Materials“ finanziert. EXAFS = extended X-ray absorption fine structure, EDXRD = energiedispersive Röntgendiffraktometrie.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

einer rationalen und planbaren Festkörpersynthese mithilfe von Solvothermalprozessen nötig sind. Kommt im Falle von Nanomaterialien noch die Steuerung der Morphologie hinzu, so wird dieses Unterfangen noch wesentlich schwieriger. Da der Einfluss der Reaktionsparameter für Solvothermalreaktionen bislang noch nicht systematisch untersucht worden ist, geht einer erfolgreichen Solvothermalsynthese von Nanoteilchen oft noch ein beträchtliches Maß an „Versuch und Irrtum“ voraus. Daher ist es unerlässlich, die Mechanismen von Solvothermalreaktionen aufzuklären, will man sie optimieren und für technische Zwecke nutzen.

Meist benötigen Solvothermalreaktionen dickwandige Reaktionsgefäße, sodass ihre direkte Beobachtung nur durch aufwändige In-situ-Techniken unter Verwendung von Synchrotronstrahlung hoher Intensität möglich ist.^[19–22] Im Allgemeinen ist die Entwicklung geeigneter in-situ-spektroskopischer Methoden für Reaktionen unter erhöhtem Druck eine schwierige Aufgabe für Chemiker und Materialwissenschaftler.^[23] Zwar können kinetische Informationen von orientierendem Charakter auch durch das Abschrecken von Solvothermalreaktionen mithilfe gängiger Labortechniken gewonnen werden – diese Methode ist aber nur zulässig, wenn die isolierten Materialien dabei keine irreversiblen Veränderungen erfahren und das Vorliegen von Artefakten ausgeschlossen werden kann. Der Schwerpunkt der bislang an Solvothermalreaktionen durchgeführten In-situ-Studien liegt auf den Gebieten der Zeolithe,^[24–26] Open-Framework-Materialien,^[27–28] Silicatmineralien^[29–30] und sulfidischen Systeme.^[22,31] Entsprechende Untersuchungen an Übergangsmetalloxiden erfolgten bevorzugt an ternären Verbindungen von hohem technischem Interesse, darunter Bismutmolybdate^[32] und BaTiO₃.^[33] Die Zahl binärer Oxidsysteme wie ZrO₂,^[34] die mit In-situ-Techniken charakterisiert worden sind, ist hingegen bedeutend kleiner. Demzufolge ist nur wenig darüber bekannt, auf welchen Wegen sie durch Solvothermalsynthese in Nanomaterialien überführt werden.

Hier stellen wir die erste übergreifende In-situ-Untersuchung zum Wachstum von MoO₃-Fasern vor, bei der EDXRD (energiedispersive Röntgendiffraktometrie) und XANES/EXAFS (X-ray absorption near-edge structure/extended X-ray absorption fine structure) als komplementäre Methoden eingesetzt wurden. Während XRD-Analysen die Fernordnung in einer Verbindung erfassen, gibt die XANES/EXAFS-Spektroskopie einen Einblick in die unmittelbare Koordinationssphäre des betrachteten Atoms.^[35–37] Solche Informationen sind entscheidend für das Verständnis der solvothermalen Bildung von Nanoteilchen, da amorphe Festkörper und kleine Teilchen (typischerweise unter 50 Å) nicht durch Braggsche Beugung erfasst werden können. Das Aufstellen einer Hypothese über den Bildungsmechanismus erfordert darüber hinaus die simultane Untersuchung der Vorgänge und der auftretenden Molybdänspezies in der flüssigen wie in der festen Phase. Dies wurde mithilfe einer speziell konstruierten EXAFS-Zelle realisiert (siehe Hintergrundinformationen).^[38] Mit dieser Zelle können sowohl kristalline als auch amorphe Zwischenprodukte in beiden Phasen der Reaktionsmischung beobachtet werden, was eine umfassende Charakterisierung der solvothermalen Prozesse ermöglicht. Die

Analyse aller kristallinen Komponenten erfolgt dann durch ergänzende EDXRD-Messungen.

Die Solvothermalsynthese von MoO₃-Fasern gestaltet sich relativ einfach: Gelbe Molybdänsäure, MoO₃·2H₂O, wird nach wenigen Stunden im Autoklaven im Temperaturbereich von 180–220 °C quantitativ in das anisotrope Produkt überführt.^[14] Die Reaktion kann in Wasser oder Essigsäure durchgeführt werden, und das Aspektverhältnis der entstehenden Fasern ist mit Längen über 10 µm und Durchmessern zwischen 100 und 150 nm durchweg hoch. Die Reaktionsparameter können relativ flexibel gewählt werden, das Vorliegen von MoO₃·2H₂O ist dagegen eine notwendige Voraussetzung für das Gelingen der Reaktion.^[14] Die ähnlichen, schichtartigen Strukturen von MoO₃ und MoO₃·2H₂O sind durch eine topotaktische Dehydrierung miteinander verknüpft, die über die Zwischenstufe β-MoO₃·H₂O verläuft.^[39] Erste Untersuchungen zur Bildung von faserförmigem MoO₃ in verschiedenen Medien deuteten jedoch auf einen abweichenden Reaktionsweg unter Solvothermalbedingungen hin.^[14]

Orientierende Ex-situ-Experimente unter Abschrecken der Reaktion von MoO₃·2H₂O zu faserförmigem MoO₃ zeigten, dass die Faserbildung im Temperaturbereich zwischen 80 und 180 °C einsetzt (siehe *Experimentelles*). Die Reaktion kann mit dem Auge verfolgt werden, da sie mit einer Farbänderung von der gelben Molybdänsäure hin zu einem blaugrauen Produkt einhergeht. Dies rührt von einer geringfügigen partiellen Reduktion von MoO₃ her, deren Anteil weit unter der Nachweisgrenze der üblichen analytischen Methoden liegt. Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C blieb die gelbe Farbe des Ausgangsmaterials unverändert, während nach 12 min Reaktionszeit bei 100 °C ein scharfer Farbumschlag eintrat. Mit steigender Reaktionstemperatur nahm dieses Zeitintervall auf 6 min (120 °C) und schließlich auf 2 min (180 °C) ab.

Diese Beobachtungen sind im Einklang mit den entsprechenden Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen und Pulverdiffraktogrammen (Abbildung 1, I): Bei 80 °C weist MoO₃·2H₂O (JCPDS 39–363; $P2_1/n$, $a = 10.618(5)$, $b = 13.825(7)$, $c = 10.482(5)$ Å, $\beta = 91.61(4)^\circ$) noch keine signifikanten strukturellen (Abbildung 1, Ia, unten) oder morphologischen (Abbildung 1, Ia, oben) Veränderungen auf. Bei 100 °C ist hingegen die Dehydrierung zu MoO₃ bereits abgeschlossen (Abbildung 1, Ib, unten), und die Bildung des faserförmigen Produkts beginnt (Abbildung 1, Ib, oben). Höhere Reaktionstemperaturen im Bereich zwischen 100 und 180 °C tragen zu einer Verbesserung der faserförmigen Morphologie (Abbildung 1, Ic, d, oben) und der Kristallinität bei (vergleiche die (061)-, (002)- und (112)-Reflexe in Abbildung 1, Ic, d, unten). Eine analoge Serie von Ex-situ-Abschreckexperimenten in Wasser bestätigte die Zeitskala der Reaktion, da die quantitative Bildung von MoO₃-Fasern bei 150 °C nach 3–4 min beendet war (Abbildung 1, II d, oben/unten). Die Werte der relativen Intensitäten im Pulverdiffraktogramm der abgeflachten, faserartigen Produkte weichen von den Literaturdaten ab (vergleiche JCPDS 35–609; $Pbnm$, $a = 3.963$, $b = 13.856$, $c = 3.697$ Å). Vermutlich tragen sowohl Stapelfehler in der Wachstumsrichtung^[40] entlang

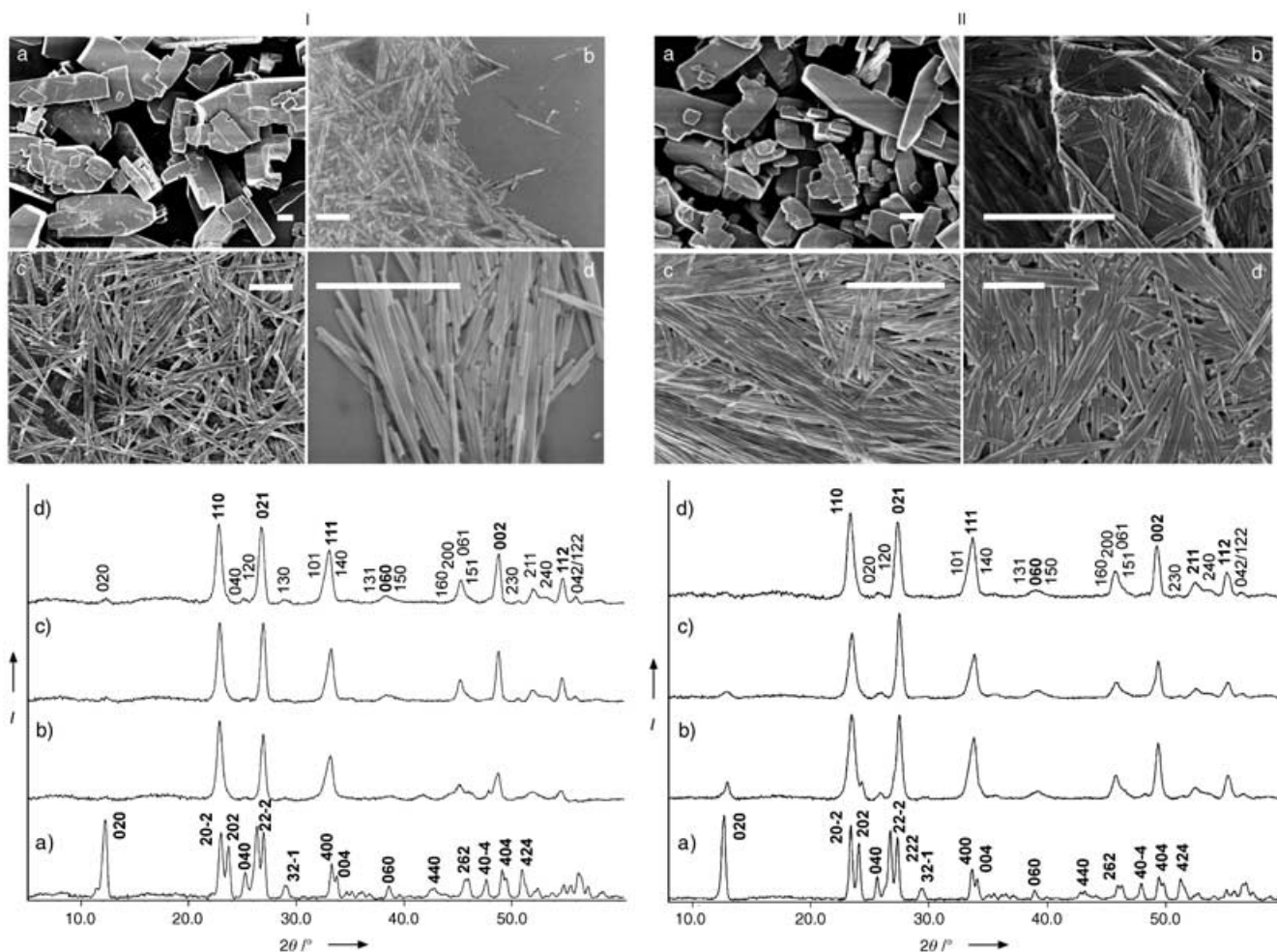


Abbildung 1. REM-Aufnahmen (I/II, oben, Maßstab = 1 μm) und Pulverdiffraktogramme (I/II, unten) der isolierten Produkte nach Abschrecken der Reaktion von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in I) Essigsäure oder II) Wasser bei 80 °C (a), 100 °C (b), 120 °C (c) und 180 °C (Essigsäure) bzw. 150 °C (H_2O) (d).

[001] als auch eine Vorzugsorientierung der MoO_3 -Fasern auf dem Flachbett-Probenträger zu dieser Abweichung bei.

Untersuchungen mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an Proben, die nach 20-minütiger Behandlung abgeschreckt wurden, zeigen das Vorliegen von Stapelfehlern an, die wiederum zur Deutung der Reflexverbreiterungen in den Pulverdiffraktogrammen herangezogen werden können (Abbildung 1). Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, sind klar separierte Fasern mit gut ausgeprägten Kanten und Enden durch längere Reaktionszeiten bei der Solvothermalsynthese erhältlich (16–24 h bei 180 °C). Schon bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C ist nur noch ein sehr geringer Rest

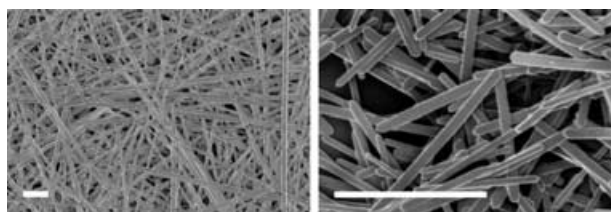


Abbildung 2. Repräsentative REM-Aufnahmen von MoO_3 -Nanofasern (Maßstab = 2 μm) nach abgeschlossener Reaktion.

mikrokristalliner gelber Molybdänsäure in den Produkten zu finden [siehe Pulverdiffraktogramme (Abbildung 1, II, unten) und REM-Aufnahmen (Abbildung 1, IIb, oben)].

Die Temperaturabhängigkeit der Bildung von MoO_3 -Fasern wurde mithilfe von In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Dabei ermöglicht die neu konstruierte Autoklavenmesszelle sowohl die Beobachtung der flüssigen Phase als auch der Fest-flüssig-Grenzfläche (siehe Hintergrundinformationen). Im vorliegenden Fall ist die Untersuchung der flüssigen Phase unverzichtbar, um zwischen einer topotaktischen Dehydrierung und einem alternativen Auflösungs-Kristallisations-Mechanismus unterscheiden zu können. Dazu wurden XANES-Spektren an der an der Molybdän-K-Kante bei der Umsetzung von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser im unteren Teil der Zelle (vorwiegend feste Phase, Abbildung 3a,b) sowie im mittleren Teil der Zelle (flüssige Phase, Abbildung 3c) im Temperaturintervall zwischen 25 und 150 °C aufgenommen. Nach Beginn der Reaktion blieb die flüssige Phase bis 50 °C frei von Molybdänverbindungen (Abbildung 3c), und die feste Phase zeigte das für $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ typische XANES-Spektrum. Erste Änderungen traten bei 90 °C auf, und schließlich setzte die Reaktion bei 99 °C ein (Abbildung 3a,b). Aus den XANES- und den

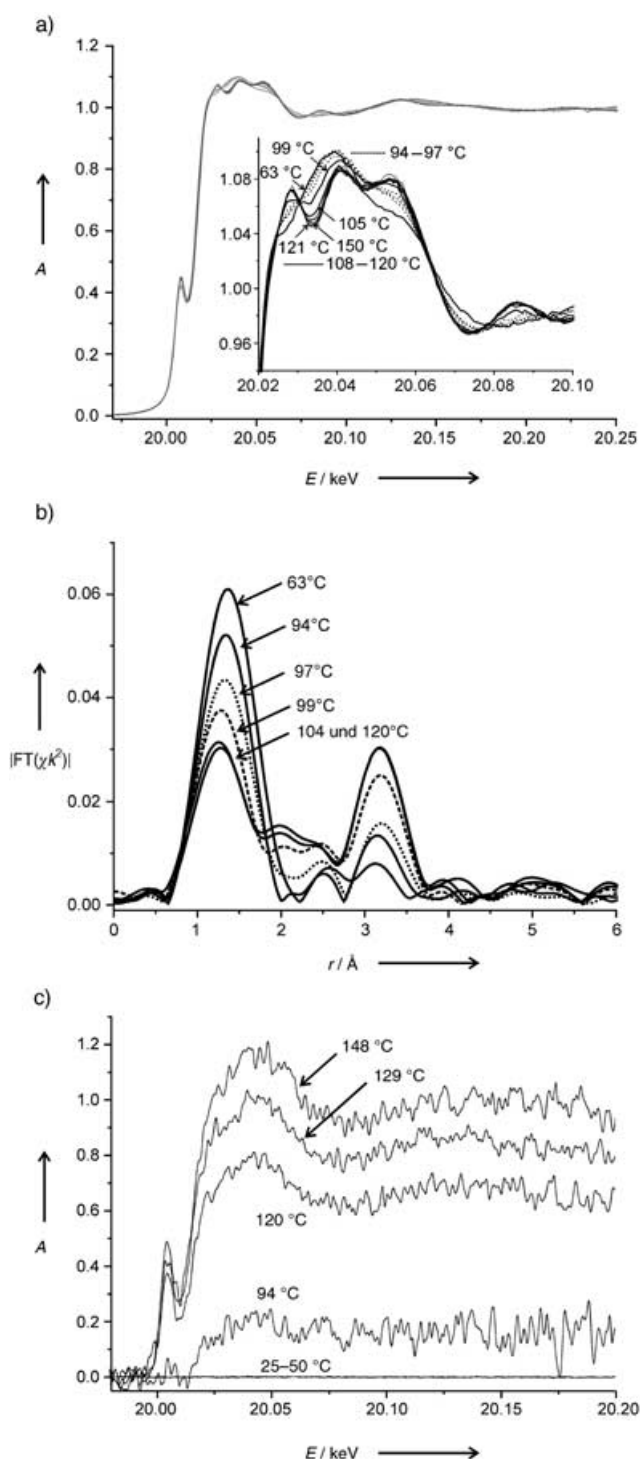


Abbildung 3. a) Verlauf der Röntgenabsorptionsspektren an der Molybdän-K-Kante während der Hydrothermalsynthese von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu MoO_3 -Fasern (feste Phase), b) Fourier-transformierte EXAFS-Spektren, c) Entsprechende XANES-Spektren an der Molybdän-K-Kante der flüssigen Phase während der Reaktion. Als Referenz für die Intensität des Absorptionsverlaufs fungiert das bei 150 °C aufgenommene Spektrum.

Fourier-transformierten EXAFS-Spektren (Abbildung 3 a, b) ist ersichtlich, dass die kontinuierliche Umwandlung von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in MoO_3 -Fasern bei 99 °C einsetzt. Hinweise auf das Auftreten von Zwischenprodukten konnten nicht gefun-

den werden (siehe Referenzspektren in den Hintergrundinformationen). Gleichzeitig steigt die Konzentration wasserlöslicher Spezies ab ca. 95 °C signifikant an und nimmt kontinuierlich bis 150 °C zu. In diesem Temperaturbereich setzt die Trennung in einzelne MoO_3 -Fasern ein (siehe Abbildung 1, I/II, oben). Sobald die ersten löslichen Molybdänspezies auftreten, beginnt die Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur, was zu der beobachteten Erhöhung der Konzentration von Mo-Spezies in Lösung führt. Die Reaktion ist diffusionskontrolliert, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung einer Glaswolle-Deckschicht (siehe *Experimentelles*) abnimmt. Insgesamt sind alle diese Beobachtungen deutlich besser im Einklang mit einer Reaktion in Lösung als mit einer topo-taktischen Umwandlung.

Die Zeitabhängigkeit der Bildung von MoO_3 -Fasern aus $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde mit In-situ-EDXRD-Experimenten untersucht. Abbildung 4a zeigt eine typische zeitabhängige Entwicklung der Diffraktogramme für die Reaktion bei

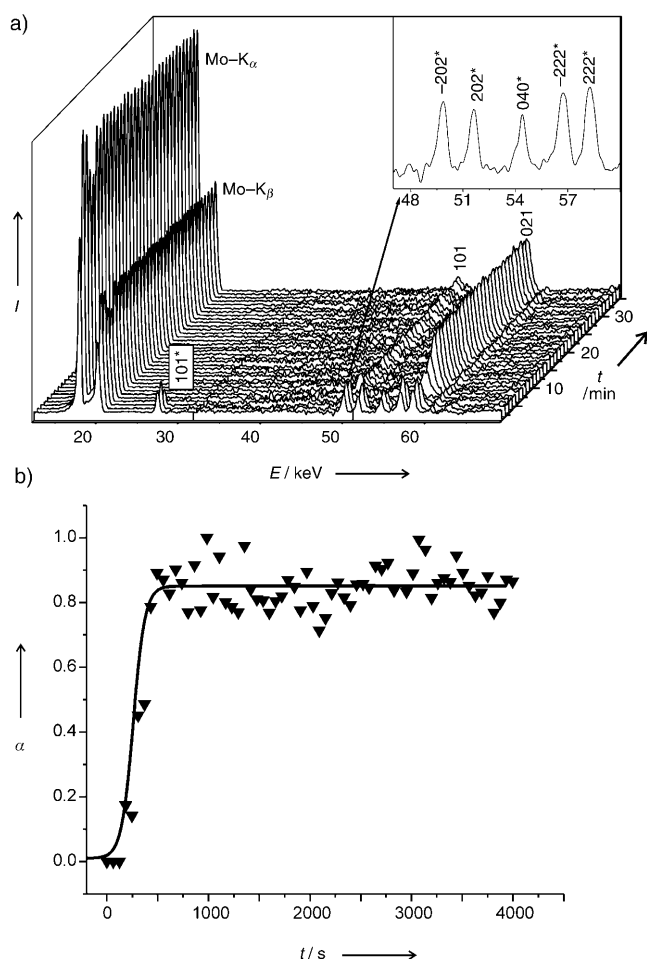


Abbildung 4. a) Zeitaufgelöste Pulverdiffraktogramme bei 120 °C nach Abzug des Untergrunds. Die Indices des Ausgangsmaterials (markiert mit *), das Produkt sowie die Mo-Fluoreszenzen sind gekennzeichnet (der Einschub zeigt eine Vergrößerung des ersten Spektrums). b) Zeitabhängiger Reaktionsgrad α , bestimmt mittels des (021)-Reflexes bei 120 °C. Die Kristallisationskurve kann mit einem sigmoidalen Verlauf angepasst werden.

120 °C in Essigsäure. Zu Beginn der Reaktion treten die Mo-Signale und die charakteristischen Reflexe von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Einschub in Abbildung 4a) auf. Nach einer temperaturabhängigen Induktionszeit (hier: 8 min) werden keine Reflexe des Startmaterials mehr beobachtet. Danach setzt die Produktbildung unter gleichzeitigem Anstieg der Intensität aller Reflexe ein, ohne dass ein kristallines Zwischenprodukt beobachtet wird. Nach weiteren 7–8 min ist die Reaktion beendet. Die Kristallisationskurve ($\alpha(t)$ gegen t) hat einen sigmoidalen Verlauf (Abbildung 4b), der für die Kinetik vieler Festkörperreaktionen charakteristisch ist. Die Geschwindigkeit der vorliegenden Reaktion ist verglichen mit der anderer Festkörperreaktionen relativ hoch, weshalb eine weitere quantitative Auswertung der kinetischen Daten nicht möglich war.

Die Ergebnisse zeigen, dass die solvothermale Bildung von MoO_3 -Fasern ein schneller Prozess ist, der nach wenigen Minuten Reaktionsdauer bei Temperaturen deutlich unter 180 °C beendet ist. Darüber hinaus ergibt sich ein einheitliches Bild des Reaktionsverlaufs, das mit einem Auflösungs-Kristallisations-Mechanismus ohne das Auftreten kristalliner Zwischenprodukte im Einklang ist. Die hohe Anisotropie des faserförmigen MoO_3 ist daher wahrscheinlich auf die höhere Wachstumsgeschwindigkeit des orthorhombischen α - MoO_3 in [001]-Richtung zurückzuführen (P_{hnm} , $a = 3.9630$, $b = 13.856$, $c = 3.6966$ Å).^[41–42]

Die hier vorgestellte Strategie ist ein vielseitiger Weg zum besseren Verständnis von Solvothermalreaktionen. Nach Abgrenzen der Reaktionsparameter durch orientierende Ex-situ-Abschreckexperimente können in der neu entwickelten Autoklavenzelle die temperaturabhängigen Fest-flüssig-Gleichgewichte durch In-situ-EXAFS-Spektroskopie verfolgt werden. Kinetische In-situ-EDXRD-Untersuchungen liefern die entscheidenden komplementären Strukturinformationen. Auf diese Weise können die Rolle des Startmaterials und der Mechanismus einer Solvothermalreaktion aus unterschiedlichen Blickwinkeln betrachtet werden. Die so gewonnenen Einsichten sind wichtig für die Optimierung von Synthesen in technischem Maßstab. Der vorgestellte Ansatz ist ein Schritt auf dem Weg zu einem rationalen Konzept für die Solvothermalsynthese von Nanomaterialien – und darüber hinaus zum generellen Verständnis von Synthesen, die über lösliche und/oder amorphe Zwischenprodukte verlaufen.

Experimentelles

Für die Abschreckexperimente wurden 180 mg (1 mmol) $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.5 mL Eisessig und 1.5 mL Wasser in einer Glasampulle (Innenvolumen: 23 mL) unter Atmosphärendruck abgeschmolzen. Die Ampullen wurden 20 min auf 80, 100, 120 oder 180 °C geheizt und anschließend bei –8 °C in einer Eis/NaCl-Kältemischung abgeschreckt. Die Produkte wurden durch mehrfaches Zentrifugieren in Wasser, Ethanol und Aceton abgetrennt und durch Elektronenmikroskopie (REM, LEO-1530 (FEG)-Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV) sowie mittels Pulverdiffraktometrie (STOE-STADI-P2-Diffraktometer, Flachbett-Probenhalter, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung) charakterisiert.

Die In-situ-EXAFS- und XANES-Experimente wurden an der Beamline X1 am HASYLAB (DESY, Hamburg) durchgeführt. 50 mg $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden zwischen Glaswollestopfen eingebettet, um die

festen Phase zu fixieren, und anschließend zusammen mit 3 mL Wasser in eine neu konstruierte spektroskopische Zelle gegeben (siehe Hintergrundinformationen). Die EXAFS-Scans an der Molybdän-K-Kante wurden unter stationären Bedingungen (feste und flüssige Phase) zwischen 19850 und 21200 eV aufgenommen und mit einer Mo-Referenzfolie kalibriert. Die Veränderung der Reaktionsbedingungen wurde mit schnelleren Scans im QEXAFS-Modus zwischen 19950 und 20450 eV (110 s/Spektrum) verfolgt. Die Probe wurde bis 150 °C in Schritten von 1.5 K min^{-1} von Raumtemperatur auf 50, 94, 120 und 150 °C geheizt. Die Rohdaten wurden mit der entsprechenden Referenzfolie energiekalibriert und nach Abzug des Untergrunds normalisiert (Software: WINXAS 3.0^[43]). Die Fourier-Transformation der EXAFS-Daten für die dynamische Änderung wurde auf die k^3 -gewichteten Funktionen im Intervall $k = 3.5\text{--}9.3 \text{ \AA}^{-1}$ angewendet.

Im Zuge der In-situ-EDXRD-Experimente (HASYLAB-Beamline F3, Hamburg) wurden MoO_3 -Nanofasern durch die Umsetzung von 230.0 mg (1.27 mmol) $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in einer Lösung von 0.4 mL Eisessig und 1.1 mL Wasser erhalten. Die Reaktion wurde unter autogenem Druck und isothermen Bedingungen in verschraubbaren Glasröhrchen als Autoklaveneinsätzen durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen).^[22,31] Das Reaktionsgefäß wurde in den Autoklaven überführt, und die Reaktion wurde mit einer zeitlichen Verzögerung von ca. 1 min gestartet. Nach ca. 30 s wurde die Reaktionstemperatur erreicht, und Pulverdiffraktogramme wurden mit einer Aufnahmezeit von 120 s angefertigt. Die Diffraktogramme wurden mithilfe des Programms EDXPOW ausgewertet.^[44] Die Reflexprofile wurden mit einer Gaußkurve angenähert, und die Reflexintensitäten des Produkts wurden anhand der entsprechenden Intensitäten für die $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Fluoreszenz standardisiert.

Eingegangen am 10. Februar 2005,
veränderte Fassung am 17. Mai 2005
Online veröffentlicht am 1. August 2005

Stichwörter: EXAFS-Spektroskopie · Hydrothermalsynthesen · In-situ-Spektroskopie · Molybdänoxid · Nanomaterialien

- [1] *Encyclopaedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Hrsg.: H. S. Nalwa), American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, **2004**.
- [2] *Nanoparticles* (Hrsg.: G. Schmid), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [3] *The Chemistry of Nanostructured Materials* (Hrsg.: P. Yang), World Scientific Publishers, Singapore, **2003**.
- [4] R. Tenne, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5124.
- [5] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2887.
- [6] C. N. R. Rao, B. Raveau, *Transition Metal Oxides*, VCH Publishers, New York, **1995**.
- [7] C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, *Prog. Solid State Chem.* **2003**, *31*, 5.
- [8] G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2446.
- [9] J. Haber, E. Lalik, *Catal. Today* **1997**, *33*, 119.
- [10] J. B. Wagner, S. B. Abd Hamid, D. Othman, O. Timpe, S. Knobl, D. Niemeyer, D. S. Su, R. Schlögl, *J. Catal.* **2004**, *225*, 87.
- [11] A. Baiker, P. Dollenmeier, A. Reller, *J. Catal.* **1987**, *103*, 394.
- [12] A. K. Prasad, P. I. Gouma, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 4347.
- [13] S. S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K. J. Guanasekar, T. K. Sesharaji, T. Guanasekaran, *Sens. Actuators B* **2004**, *101*, 161.
- [14] G. R. Patzke, A. Michailovski, F. Krumeich, R. Nesper, J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1126.
- [15] A. Michailovski, F. Krumeich, G. R. Patzke, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 1029.
- [16] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes, Park Ridge, NJ, **2001**.
- [17] R. I. Walton, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 230.

- [18] G. Demazeau, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 15.
- [19] R. I. Walton, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2000**, 2283.
- [20] A. K. Cheetham, C. F. Mellot, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 229.
- [21] R. I. Walton, A. Norquist, R. I. Smith, D. O'Hare, *Faraday Discuss.* **2002**, 122, 331.
- [22] L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1383.
- [23] J.-D. Grunwaldt, R. Wandeler, A. Baiker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2003**, 45, 1.
- [24] R. I. Walton, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3201.
- [25] R. E. Morris, S. J. Weigel, P. Norby, J. C. Hanson, A. K. Cheetham, *J. Synchrotron Radiat.* **1996**, 3, 301.
- [26] D. Hooper, P. Barnes, J. K. Cockcroft, A. C. Jupe, S. D. M. Jacques, S. P. Bailey, F. Lupo, M. Vickers, M. Hanfland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4946.
- [27] R. J. Francis, S. O'Brien, A. M. Fogg, P. Shiv Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1002.
- [28] P. Norby, J. C. Hanson, *Catal. Today* **1998**, 39, 301.
- [29] S. Shaw, S. M. Clark, C. M. B. Henderson, *Chem. Geol.* **2000**, 167, 129.
- [30] S. Shaw, M. B. Henderson, S. M. Clark, *Am. Mineral.* **2002**, 87, 533.
- [31] L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 506.
- [32] A. M. Beale, G. Sankar, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 146.
- [33] R. I. Walton, F. Millange, R. I. Smith, T. C. Hansen, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12547.
- [34] F. Lupo, J. K. Cockcroft, P. Barnes, P. Stukas, M. Vickers, C. Norman, H. Bradshaw, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1837.
- [35] B. S. Clausen, H. Topsøe, R. Frahm, *Adv. Catal.* **1998**, 42, 315.
- [36] J.-D. Grunwaldt, B. S. Clausen, *Top. Catal.* **2002**, 18, 37.
- [37] G. Sankar, J. M. Thomas, *Top. Catal.* **1999**, 8, 1.
- [38] J.-D. Grunwaldt, M. Ramin, M. Rohr, A. Michailovski, G. R. Patzke, A. Baiker, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, 76, 054104.
- [39] J. R. Günter, *J. Solid State Chem.* **1972**, 5, 354.
- [40] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum, New York, **1996**.
- [41] J. Li, P. Wei, W. Ruigang, J. Chen, *Key Eng. Mater.* **2002**, 224–226, 367.
- [42] G. Andersson, A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **1950**, 4, 793.
- [43] T. Ressler, *J. Synchrotron Radiat.* **1998**, 5, 118.
- [44] F. Porsch, *EDXPow*, V. 3.15, RTI GmbH, Paderborn **2002**.