

Ladungstrennung in nanoskaligen Titanat-Schichten: Einfluss von Ionenaustausch und Morphologieumwandlung auf die photoelektronischen Eigenschaften**

Alexander Riss, Thomas Berger, Slavica Stankic, Johannes Bernardi, Erich Knözinger und Oliver Diwald*

Gezielte Umwandlungen der Festkörpergestalt können wichtige Erkenntnisse über photochemische Prozesse liefern, die für photokatalytische und photovoltaische Anwendungen essenziell sind.^[1-3] Dies trifft besonders auf oxidische Nanomaterialien zu, die erst seit kurzem in Form dünner Schichten, Drähte, Röhren und Stäbe hergestellt werden können.^[4-8] In der hier präsentierten Arbeit untersuchten wir photoinduzierte Ladungstrennungsprozesse an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Nanodrähten und aufgerollten $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Nanoröhren, die mit einer Säure bzw. Base reversibel ineinander umgewandelt werden können. Dabei beobachteten wir einen gegenläufigen Zusammenhang zwischen Ladungstrennung einerseits und dem strahlenden Zerfall des angeregten Zustandes anderseits. Dies zeigt, dass sowohl die chemische Zusammensetzung des Bereichs zwischen den Schichten als auch die Gestalt des Festkörpers einen entscheidenden Einfluss auf die photoelektronischen Eigenschaften oxidischer, aus Schichten aufgebauter Nanostrukturen haben.

Lamellar aufgebaute Übergangsmetallocxide können als regelmäßig angeordnete, aus miteinander verbundenen $[\text{MO}_6]^{n-}$ -Oktaedern bestehende Polyanionenschichten vorliegen. In der Zwischenschicht eingelagerte Kationen gleichen die negative Ladung aus und gewährleisten damit die Elektroneutralität des Festkörpers.^[9] Während die Metallocxidschichten durch starke kovalente Bindungen zusammengehalten werden, sind die Bindungen zwischen den Schichten verhältnismäßig schwach. Aus diesem Grund kann durch eine chemische Veränderung der Oberfläche das Ab-

lösen einzelner Schichten erreicht werden;^[5,6] dies führt wiederum zur Bildung von zweidimensionalen Festkörpern mit teilweise unerwarteten Eigenschaften, z.B. einer stark erhöhten Azidität,^[10] oder von Oberflächenstrukturen, die bei den ausgedehnten und dreidimensionalen Festkörpern nicht auftreten.^[11-13] Die Fortschritte bei der Synthese neuer Materialien in den letzten Jahren haben eine Klasse morphologisch definierter Nanostrukturen verfügbar gemacht, die sich vorzüglich als Modellsysteme zur Untersuchung chemischer und photochemischer Fragestellungen eignen.^[14-19]

Für die Herstellung von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Nanodrähten (Abbildung 1a) erhitzten wir kommerziell erhältliches TiO_2 -Pulver (Alfa-Aesar-Nr. 36199) in einer wässrigen NaOH -Lösung (10 N) (380 K) unter Rückfluss.^[6,19,20] Die mehrere hundert

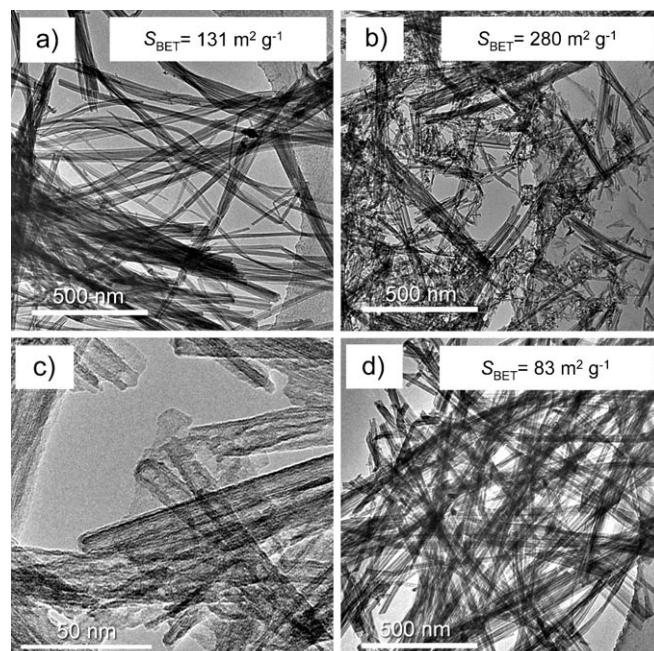


Abbildung 1. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM-)Aufnahmen von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Nanodrähten (a), die durch Behandlung von kommerziellen TiO_2 -Pulvern mit wässriger NaOH -Lösung erzeugt wurden. Nachträgliches Waschen der Drähte mit 0.1 N HCl führt zur Umwandlung in wesentlich kleinere $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Nanoröhren (b und c), wodurch sich die spezifische Oberfläche S_{BET} von 131 auf $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhöht. Nach erneutem Kontakt mit 10 N NaOH werden $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Nanoröhren in massive Titanat-Nanodrähte umgewandelt (d). Dieser Schritt führt zur Verringerung der spezifischen Oberfläche auf $83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

[*] Dipl.-Ing. A. Riss, Dr. T. Berger, Dr. S. Stankic, Prof. E. Knözinger, Dr. O. Diwald

Institut für Materialchemie, Technische Universität Wien
Veterinärplatz 1/GA, 1210 Wien (Österreich)
Fax: (+43) 125-077-3890
E-Mail: odiwald@mail.zserv.tuwien.ac.at
Homepage: <http://www.imc.tuwien.ac.at>

J. Bernardi
Universitäts-Servicezentrum für Transmissions-Elektronenmikroskopie, Technische Universität Wien
Wiedner Hauptstraße 8–10/137, 1040 Wien (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF – P17514-N11) finanziell unterstützt. Wir danken Dr. Hinrich Grothe für seine Unterstützung bei den Raman-Messungen und Nicolas Siedl für seine Kommentare zum Manuskript.

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

Nanometer langen $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Nanodrähte sind aus Schichten aufgebaut und haben Durchmesser zwischen 10 und 100 nm. Die dazugehörigen Raman-Spektren zeigen Banden, die gut zu literaturbekannten Titanat-Nanostrukturen passen.^[19,21] TEM-Aufnahmen weisen auf einen aus Lamellen aufgebauten Festkörper (mittlerer Schichtabstand (7.5 ± 0.7 Å) mit verhältnismäßig glatten Oberflächen hin (siehe Abbildung S1b in den Hintergrundinformationen).^[19]

Abweichend von Beobachtungen anderer Arbeitsgruppen^[22,23] stellten wir fest, dass für die Umwandlung von Nanodrähten in -röhren Säurebehandlung notwendig ist. Mehrmaliges Waschen der $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Drähte mit 0.1N HCl bewirkt den Austausch von Na^+ -Ionen gegen Protonen und gleichzeitig die Bildung wesentlich kleinerer Strukturen. (Zum Größenvergleich: Abbildung 1b zeigt eine Probe, die sowohl aus Drähten als auch aus Röhren besteht.) Eine typische hochauflöste TEM-Aufnahme von aufgerollten, mehrwandigen Nanoröhren mit ungefähr 4 nm Innen- und 12 nm Außendurchmesser ist in Abbildung 1c gezeigt. Die bei Raumtemperatur durchführbare Umwandlung von Drähten mit einer spezifischen Oberfläche S_{BET} von $131 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ in ein hochdisperse Pulver aus $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Nanoröhren mit einer spezifischen Oberfläche von $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist umkehrbar.^[24] Bei Aufschlämmen der Röhren in 10N NaOH bilden sich Nanodrähte (siehe Abbildung 1d sowie Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen), deren Gestalt und Struktur vollständig denen des Ausgangsmaterials entsprechen (Abbildung 1a). Durch Transmissionselektronenmikroskopie konnten vereinzelt aufgerollte Nanoschichten nachgewiesen und Hinweise auf deren Anlagerung an größere Fragmente eines Nanodrahtes erhalten werden (siehe Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Für Drähte wie auch für Röhren zeigten die Raman-Spektren ausschließlich Banden, die in Einklang mit schichtförmigen $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Titanaten sind (Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen).^[21,25]

Die oberflächenchemisch induzierte Umwandlung von Titanat-Drähten in -Röhren und ihre Umkehrung^[6,26] lassen sich anhand von Abbildung 2 veranschaulichen: Säurebehandlung der Drähte führt zum Abschälen einzelner Titanat-Schichten, die sich anschließend zu mehrwandigen Röhren aufrollen. Dieser Abschälprozess ist durch den Konzentrationsgradienten von H^+ - oder Na^+ -Ionen senkrecht zur äu-

ßensten Titanat-Schicht bedingt.^[6,27] Der festgelegte Radius der Titanat-Röhren und damit die einheitliche Gestalt der Teilchen lassen sich darauf zurückführen, dass ein Ausgleich zwischen Minimierung der Oberflächenenergie einerseits und durch Krümmung induzierten Gitterspannungen andererseits angestrebt wird.^[4,6,27] Rechnungen zufolge führt die Protierung der TiO_6 -Einheit, aus der die Titanat-Schicht zusammengesetzt ist, zur Verzerrung des Oktaeders.^[27] Dieser Effekt kann umgekehrt werden, wenn Protonen gegen schwächer gebundene Na^+ -Ionen ausgetauscht werden. Als unmittelbare Folge davon können sich Nanoröhren zu flachen Schichten ausrollen, die sich aneinander anlagern und damit mehrschichtige Strukturen erzeugen, was schließlich in der Rückbildung massiver Titanat-Nanodrähte resultiert (siehe Abbildung 1d sowie Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen).

Zwar wurde die Photoaktivität schichtförmiger Nanostrukturen in verschiedenen Lösungsmitteln bereits untersucht,^[6,28,29] uns ist jedoch keine Studie zur Festkörper/Gas-Grenzfläche bekannt. Vor der UV-Bestrahlung der Drähte und Röhren entfernten wir bei 470 K und $p < 10^{-5}$ mbar physisorbiertes Wasser von der Oberfläche des hochdispersen Materials. TEM-Messungen belegten, dass derartige Aktivierungsschritte keinen Einfluss auf die Struktur und die Morphologie des Materials haben. Wir setzten O_2 als Elektronenfänger ein, um zu untersuchen, wie photogenerierte Ladungsträger über die Festkörper/Gas-Grenzfläche übertragen werden. Unter Verwendung der EPR-Spektroskopie können O_2^- -Radikale als empfindliche Sonden eingesetzt werden, um Zentren auf TiO_2 -Partikeloberflächen zu beschreiben,^[30-32] eingefangene Ladungsträger zu quantifizieren^[33] oder die Photoaktivität dotierter TiO_2 -Strukturen im Spektralbereich des sichtbaren Lichts zu überprüfen.^[34] Entscheidend für eine Photokatalyse ist, dass das Einfangen photogenerierter Elektronen durch molekularen Sauerstoff die Anreicherung reaktiver Lochzentren bewirkt, was den Wirkungsgrad der Gesamtreaktion erhöht.^[33,35,36]

Typische EPR-Spektren von Titanat-Drähten und -Röhren nach UV-Aktivierung bei 140 K wurden auf gleichgroße Oberflächenanteile normiert und sind in Abbildung 3a dargestellt. Nach UV-Bestrahlung wurde eine vernachlässigbare Konzentration paramagnetischer Produkte an den Nanodrähten festgestellt. Dagegen ist im Fall der Nanoröhren (Abbildung 1b,c) die Konzentration paramagnetischer Zentren wesentlich erhöht. Die Simulation der Spektren weist auf zwei Typen von paramagnetischen Zentren hin: 1) O_2^- -Radikale, die den Übertrag photogenerierter Elektronen auf molekularen Sauerstoff bestätigen und folgende g -Werte aufweisen: $g_1 = 2.0198$, $g_2 = 2.0093$ und $g_3 = 2.0033$ und 2) ein paramagnetischer Defekt bei $g = 2.0031$ der – im Ausmaß von 70 % der in Abbildung 3a gezeigten Intensität – bereits auf thermisch aktivierten Proben festgestellt werden konnte, eine Beobachtung, die sich mit der von anderen Arbeitsgruppen deckt.^[37,38] Der Ursprung des für das Signal verantwortlichen Defektes ist noch unbekannt und bedarf weiterer Untersuchungen. Im Unterschied zu dehydroxylierten TiO_2 -Nanokristallen^[33] weisen die Titanat-Nanoröhren offensichtlich keine paramagnetischen Lochzentren in Form von O^- -Radikalen auf. Diesen Umstand führen wir auf OH-

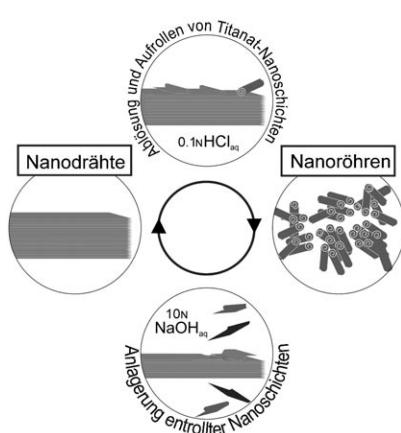


Abbildung 2. Reversible Umwandlung von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Drähten in $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Röhren.

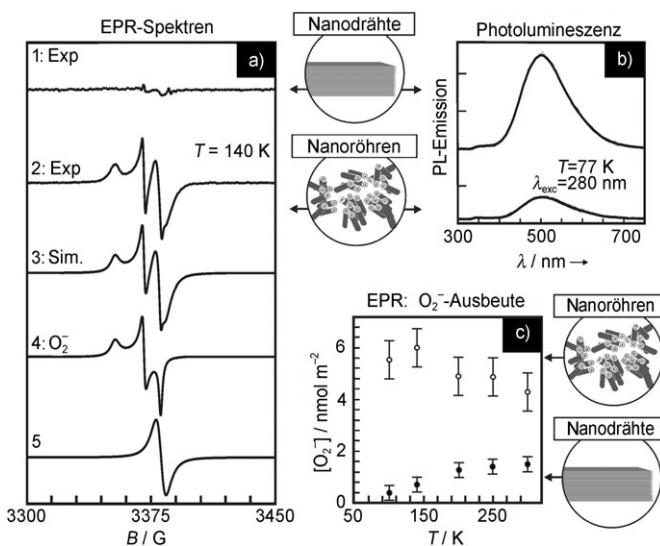


Abbildung 3. a) EPR- und b) Photolumineszenzspektren von UV-aktivierten Titanat-Nanodrähten und -röhren (Kurve 1 bzw. 2). Darunter ist das simulierte Spektrum der Titanat-Nanoröhren gezeigt (Kurve 3), das sich in zwei Teilspektren aufspalten lässt: das von O_2^- (Kurve 4) und das eines unbekannten paramagnetischen Defekts (Kurve 5). Für das Einfangen von Ladungsträgern wurde die UV-Bestrahlung mit $10^{15}\text{ Photonen cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ in Gegenwart von 7 mbar O_2 für $t_{\text{UV}} = 2400\text{ s}$ durchgeführt (a). c) Nach anschließendem Evakuieren auf einen Enddruck von 10^{-6} mbar konnte die Konzentration der an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffradikale in Abhängigkeit von der Temperatur während der Bestrahlung ermittelt werden.

Gruppen an den Grenzflächen der gekrümmten Titanat-Schichten zurück. Erwartungsgemäß wandeln diese Hydroxygruppen paramagnetische Lochzentren über die Bildung kurzlebiger OH-Radikale in diamagnetische Produkte um.^[39,40]

In Ergänzung zu den EPR-Messungen untersuchten wir die Photolumineszenz der $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Drähte und $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Röhren (Abbildung 3b). Bei 77 K und Anregung mit Licht der Wellenlänge 282 nm zeigte das Spektrum der Nanodrähte eine Emissionsbande bei 505 nm, die eingefangenen Excitonen (trapped excitons) zugeordnet wird.^[19] Der Lumineszenzprozess ist wegen thermischen Löschens nur unterhalb von 298 K beobachtbar. Dieser Prozess ist in den Titanat-Röhren deutlich unterdrückt (Abbildung 3b).^[19] Die Rückumwandlung von Nanoröhren in -drähte führt zur Wiederherstellung der ursprünglichen Photolumineszenzeigenschaften und verringert die Konzentration der paramagnetischen Zentren auf den Wert des Ausgangsmaterials.

Wie hängen die Photolumineszenzeigenschaften^[41] mit der Fähigkeit des Festkörpers zur Aufrechterhaltung einer nachhaltigen Ladungstrennung zusammen? Zur Beantwortung dieser Frage wurde die Ausbeute an eingefangenen Elektronen im Temperaturbereich zwischen 100 und 300 K bestimmt und in Abbildung 3c als O_2^- -Radikalkonzentration pro Oberfläche aufgetragen.^[33] Es fällt auf, dass das Ausmaß an Ladungstrennung bei den Nanoröhren über den gesamten Temperaturbereich deutlich höher als bei den Drähten ist. Nach UV-Bestrahlung der Nanoröhren bei 140 K betrug die

Konzentration an O_2^- -Radikalen $(6 \pm 2) \times 10^{-9}\text{ mol m}^{-2}$. Unter der Annahme, dass die mittlere Länge der Röhren mit den oben angeführten Innen- und Außendurchmessern 100 nm beträgt, entspricht dieser Wert etwa 30 ± 10 Radikalen pro Nanoröhre.

Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Ausbeute an getrennten Ladungen lassen darauf schließen, dass hier mehr als eine einfache Antikorrelation zwischen der Photolumineszenzausbeute und dem Ausmaß an Ladungstrennung besteht. Faktoren wie veränderte Adsorptionseigenschaften spielen erwartungsgemäß ebenfalls eine Rolle.^[33] Unabhängig davon muss jedoch der Austausch der Ionen im Bereich zwischen den Schichten die Potentialenergieoberfläche des angeregten Zustandes in einer Weise verändert haben, dass das Exciton nicht mehr in der TiO_6 -Einheit lokalisiert werden kann.^[19] Die daraus resultierende Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes macht es diesem möglich, in seine Elektronen- und Lochkomponente zu zerfallen.

Weiters entsprechen Titanat-Röhren gekrümmten Festkörperstrukturen, bei denen die zugrunde liegende Selbsterorganisation durch den Ausgleich zwischen Minimierung der Oberflächenenergie und krümmungsinduzierten Gitterspannungen bestimmt ist.^[6,27] Es ist bekannt, dass elastische Spannungsgradienten in Isolatormaterialien zur elektrischen Polarisation des Gitters führen,^[42] die eine Ladungstrennung und damit den Elektronentransfer zu adsorbiertem Sauerstoff begünstigen würde. Relevante Beobachtungen wurden an verschiedenen Bariumtitanaten gemacht, von denen die Formen mit Tunnelstruktur eine signifikant erhöhte photokatalytische Aktivität aufweisen.^[43] Weitere Untersuchungen an diesen multifunktionellen Materialien müssen klären, welche Mechanismen den Grad der Verzweigung zwischen der Bildung und strahlenden Desaktivierung des angeregten Zustandes einerseits und seinem Zerfall in Ladungsträger andererseits festlegen.

Strahlende und strahlungslose Rekombination von Ladungsträgern konkurrieren mit deren chemischer Verwertung an der Grenzfläche.^[44] Um die Leistungsfähigkeit von auf TiO_2 basierenden Materialien zu optimieren,^[1,2,6] muss der oben genannte Verzweigungsgrad kontrolliert werden. Für diesen Zweck (und damit auch für die Einstellung der photoelektronischen Eigenschaften) bieten der nasschemisch verhältnismäßig einfach durchzuführende Ionenaustausch und die damit verbundene Gestaltumwandlung ausgezeichnete Voraussetzungen. Dies ist entscheidend für die Verwendung solcher Materialien als Medium für Elektronen- oder Energietransferprozesse, die gezielte Steigerung der photokatalytischen Aktivität sowie erhöhte Ausbeuten in photovoltaischen Bauteilen.

Die hier beschriebene reversible Umwandlung von Titanat-Nanodrähten mit ebenen Oberflächen in gekrümmte Titanat-Nanoröhren mit lokalen Gitterspannungen ist ein weiteres Beispiel für das große Potenzial morphologisch definierter Nanomaterialien als Modellsysteme zur Aufklärung chemischer Prozesse. Die kontrollierte An- und Abreicherung von verschiedenen morphologischen Charakteristika (z.B. Würfelecken,^[45] ausgezeichneten Oberflächenfacetten^[18] oder Festkörperspitzen in anisotropen Nanoparti-

keln^[6]) kann wichtige Einsichten in die physikalischen und chemischen Aktivitäten verschiedener Oberflächenkomponenten vermitteln.^[46]

Wir haben hier über den Einfluss von Umwandlungen der Festkörpergestalt auf die Ladungstrennungseigenschaften nanoskaliger Titanat-Schichten berichtet. Dabei zeigt eine Titanat-Morphologie mit hoher Photolumineszenzausbeute in Verbindung mit herabgesetzter Ladungstrennung (Nanodrähte) ein komplementäres Verhalten zur anderen Morphologie (Nanoröhren). Der Verzweigungsgrad zwischen strahlender Desaktivierung des angeregten Zustandes und seiner chemischen Verwertung lässt sich über einfache nass-chemische Verfahren einstellen. Wir glauben, dass dieses Verfahren von großer Bedeutung für die Entwicklung neuer Konzepte zur Herstellung photoaktiver Materialien ist. Die vielfältigen Anwendungen, die auf Festkörper/Gas-Grenzflächeneffekten beruhen,^[1,47,48] erhöhen zudem den Bedarf an oberflächenchemischen Untersuchungen nanoskaliger Oxidschichten.^[13,49]

Experimentelles

In einem typischen Herstellungsprozess wurden 5 g von kommerziell erhältlichem Anatas-Pulver (Alfa-Aesar-Nr. 36199) in 300 mL 10 N NaOH bei 380 K 48 h unter Rückfluss erhitzt. Das erhaltene Produkt besteht aus $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Titanat-Nanodrähten. Ein Teil des Materials wurde viermal in 0.1 N HCl umgesetzt und ergab $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Titanat-Nanoröhren. Beide Proben wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Thermische Aktivierung bei 473 K und $p < 10^{-5}$ mbar war der letzte Schritt vor den UV-Aktivierungsexperimenten.

TEM-Aufnahmen wurden mit einem TECNAI-F20-Mikroskop erstellt, das mit einer S-Twin-Objektivlinse ausgestattet ist und eine bei 200 kV betriebene Feldemissionsquelle enthält. Die Aufnahmen wurden mit einer Gatan-794-Multiscan-CCD-Kamera gemacht.

Für EPR-Messungen wurden etwa 20 mg des Probenpulvers in eine Suprasil-Quarzglaszelle gefüllt und mit einem Hochvakuum-System verbunden, das Drücke $< 10^{-6}$ mbar gewährleistet. Eine 300-W-Xe-Lampe (Oriel) wurde als UV-Quelle eingesetzt. Das Licht wurde durch einen Wasserfilter geleitet, um IR-Strahlung auszuschließen. Gewählte Lichtleistungen von 0.7 mW cm⁻² im Wellenlängenbereich von 200 bis 380 nm wurden mit einem Bolometer (International Light) überprüft. X-Band-EPR-Messungen wurden mit einem Bruker-EMX-10/12-Spektrometer durchgeführt, wobei ein ER-4102-ST-Standard-Hohlraumresonator im TE₁₀₂-Modus verwendet wurde. Tieftemperaturmessungen wurden mit einer ER-4131-VT-Einheit im Temperaturbereich von 90 bis 300 K durchgeführt. g-Werte wurden mit Diphenylpyriclyhydrazil (DPPH) als Standard bestimmt.

In einem Perkin-Elmer-LS-50B-Spektrometer wirkte eine gepulste Xe-Ladungslampe als Anregungsquelle für Photolumineszenzmessungen bei 77 K. Die Messungen erfolgten mit einem kommerziellen Tieftemperaturzusatz, in dem die Probenzelle in einem hochreinen Kupferblock steckte, der in Flüssigstickstoff getaucht war. Für beide Arten von spektroskopischen Messungen wurden identische Probenvolumina mit ähnlichen Pulverdichten dem UV-Licht ausgesetzt.

Die Stickstoff-Sorptionsisothermen wurden bei 77 K mit einem Gerät des Typs Micromeritics ASAP 2020 erstellt. Die spezifische Oberfläche S_{BET} wurde anhand der Adsorptionsdaten im relativen Druckbereich p/p_0 bei 0.05–0.2 ermittelt. Aus der Tatsache, dass keine erhöhte Häufigkeit an Porengrößen zwischen 2 und 6 nm auftritt, schließen wir, dass das Innere der Titanat-Nanoröhren unter den

experimentellen Bedingungen nicht für kleine Moleküle wie N₂ oder O₂ zugänglich ist.

Eingegangen am 20. August 2007,
veränderte Fassung am 8. Oktober 2007
Online veröffentlicht am 10. Januar 2008

Stichwörter: EPR-Spektroskopie · Ladungsträgereinfang · Lumineszenz · Nanostrukturen · Photochemie

- [1] T. L. Thompson, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4428–4453.
- [2] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834–2860.
- [3] J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, *Small* **2007**, *3*, 300–304.
- [4] G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2554–2571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2446–2461.
- [5] Y. B. Mao, S. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8217–8226.
- [6] Z. V. Saponjic, N. M. Dimitrijevic, D. M. Tiede, A. J. Goshe, X. Zuo, L. X. Chen, A. S. Barnard, P. Zapol, L. Curtiss, T. Rajh, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 965–971.
- [7] Y. Mao, T. J. Park, F. Zhang, H. Zhou, S. S. Wong, *Small* **2007**, *3*, 1122–1139.
- [8] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2807–2824.
- [9] R. E. Schaak, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1455–1471.
- [10] A. Takagaki, M. Sugisawa, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5479–5485.
- [11] K. Zhu, J. Hu, C. Kübel, R. Richards, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7435–7439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7277–7281.
- [12] J. Goniakowski, C. Noguera, L. Giordano, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 205701.
- [13] T. Orzali, M. Casarin, G. Granozzi, M. Sambi, A. Vittadini, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 156101.
- [14] G. A. Ozin, A. C. Arsenault in *Nanochemistry, A Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC Publishing, Cambridge, Großbritannien, **2006**.
- [15] A. Testino, I. R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Carnevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti, F. Morazzoni, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3564–3575.
- [16] C. Burda, X. B. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [17] V. I. Klimov, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16827–16845.
- [18] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, D. J. Norris, *Nature* **2005**, *436*, 91–94.
- [19] A. Riss, T. Berger, H. Grothe, J. Bernardi, O. Diwald, E. Knözinger, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 433–438.
- [20] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2336–2338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2286–2288.
- [21] R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6210–6214.
- [22] C.-C. Tsai, H. Teng, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 367–373.
- [23] Q. Chen, W. Z. Zhou, G. H. Du, L. M. Peng, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1208–1211.
- [24] Das in Abbildung 1b dargestellte Material wurde nach viermaligem Umsetzen mit HCl erhalten. Offenkundig wurden dabei weniger als 100% der Nanodrähte in Nanoröhren umgesetzt. Dies erklärt, warum die gemessene spezifische Oberfläche von 280 m² g⁻¹ geringer ist, als man anhand von Strukturüberlegungen erwarten würde.
- [25] Röntgenbeugungsexperimente lieferten keine eindeutigen Informationen zur Struktur, da wegen der sehr begrenzten Kohärenzbereiche in den Titanat-Nanostrukturen nur verbreiterte Reflexe von geringer Aussagekraft erhalten wurden.
- [26] A. Banard, Z. Saponjic, D. Tiede, L. Curtiss, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2005**, *10*, 21–27.

[27] S. Zhang, Q. Chen, L.-M. Peng, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 014104.

[28] T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Sekino, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14055–14059.

[29] H. Y. Song, H. F. Jiang, T. Liu, X. Q. Liu, G. Y. Meng, *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42*, 334–344.

[30] M. Che, A. J. Tench, *Adv. Catal.* **1983**, *32*, 1–148.

[31] M. Anpo, M. Che, B. Fubini, E. Garrone, E. Giamello, M. C. Paganini, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 189–198.

[32] E. Carter, A. F. Carley, D. M. Murphy, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10630–10638.

[33] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2104–2112.

[34] S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentini, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15666–15671.

[35] C. Wang, A. Heller, H. Gerischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5230–5234.

[36] M. A. Henderson, J. M. White, H. Uetsuka, H. Onishi, *J. Catal.* **2006**, *238*, 153–164.

[37] S. L. Zhang, W. Li, Z. S. Jin, J. J. Yang, J. W. Zhang, Z. L. Du, Z. J. Zhang, *J. Solid. State Chem.* **2004**, *177*, 1365–1371.

[38] Die EPR-Eigenschaften dieses Elektronenzentrums weisen Übereinstimmungen mit jenen auf, die in aggregierten TiO_2 -Nanokristallen beobachtet wurden (siehe M. J. Elser, T. Berger, D. Brandhuber, J. Bernardi, O. Diwald, E. Knözinger, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7605–7608). Wir erwarten, dass der zugrunde liegende Defekt unterhalb der Oberfläche liegt, da paramagnetisches O_2 aus der Gasphase keinen Einfluss auf die Signalstruktur hat.

[39] O. I. Micic, Y. N. Zhang, K. R. Cromack, A. D. Trifunac, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* **1993**, *97*, 7277–7283.

[40] Y. Murakami, K. Endo, I. Ohta, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11339–11346.

[41] Anders als im Fall von Nanopartikeln, die als optisch transparente Suspensionen vorliegen, können wir im vorliegenden Fall keine Aussage zur Quantenausbeute des Photolumineszenzprozesses machen. Streueffekte verhindern die Bestimmung der Zahl der Partikel, die zum einen durch das Anregungslicht erreicht werden und zum anderen über ihre Photolumineszenz-emission nachgewiesen werden können.

[42] L. E. Gross, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 53–63.

[43] a) M. Kohno, K. Sato, Y. Inoue, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 179–183; b) M. Kohno, S. Ogura, K. Sato, Y. Inoue, *Stud. Surf. Sci. Catal. A&B* **1996**, *101*, 143–152.

[44] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, J. T. Yates, Jr., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1822–1826.

[45] S. Stankic, M. Müller, O. Diwald, M. Sterrer, E. Knözinger, J. Bernardi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4996–4999; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4917–4920.

[46] H. Lee, S. E. Habas, S. Kweskin, D. Butcher, G. A. Somorjai, P. Yang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7988–7992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7824–7828.

[47] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53–229.

[48] A. Gurlo, R. Riedel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3900–3923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3826–3848.

[49] S. Funk, B. Hokkanen, U. Burghaus, A. Ghicov, P. Schmuki, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1091–1094.