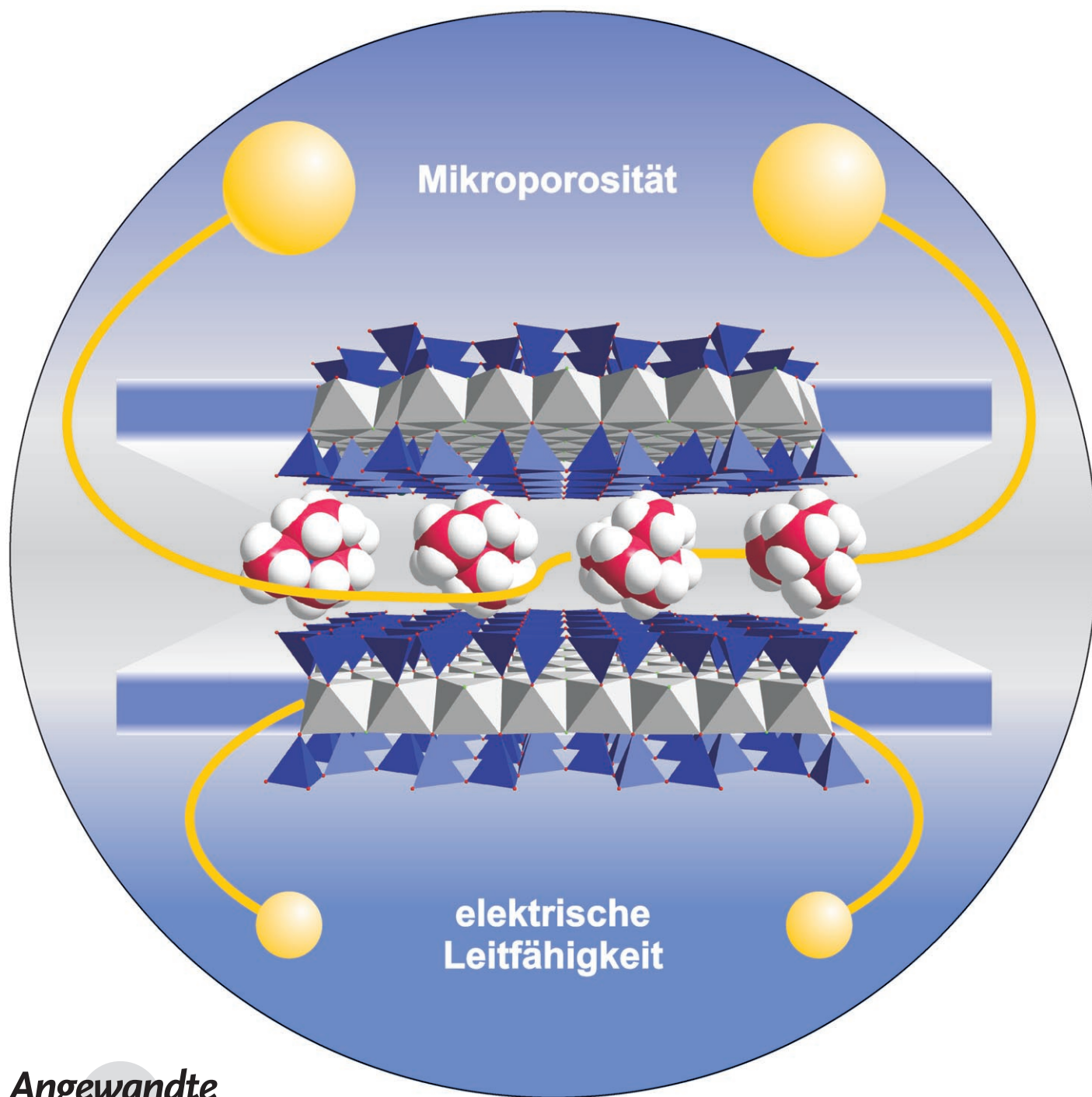


# Zugang zu mikroporösen Materialien durch oxidatives Pillaring von Glimmern\*\*

Alexander Baumgartner, Katrin Sattler, Jürgen Thun und Josef Breu\*

Professor Armin Weiß zum 80. Geburtstag gewidmet



Poröse Substanzen finden wegen ihrer herausragenden ökonomischen Bedeutung als Molsiebe, Speichermaterialien oder (gestalt)selektive Katalysatoren großes Interesse seitens der Chemie, der Physik und der Materialwissenschaften. Die Materialklasse der porösen Materialien wurde lange Zeit von mikroporösen anorganischen Verbindungen wie Zeolithen, Aluminiumphosphaten und Galliumphosphaten dominiert,<sup>[1]</sup> in den letzten Jahren kamen dann mesoporöse Materialien<sup>[2]</sup>, die hauptsächlich auf Siliciumoxid basieren, sowie MOFs (Metal Organic Frameworks)<sup>[3]</sup> hinzu. Die Intercalation großer Abstandshalter (Pillar) in den Zwischenschichtraum ionischer Schichtverbindungen (Pillared Interlayered Solids)<sup>[4,5]</sup> eröffnet einen flexiblen und variablen Zugang zu mikroporösen Materialien, die eine vielversprechende Alternative zu den etablierten Materialklassen bieten. Insbesondere Einlagerungsverbindungen der 2:1-Schichtsilicate (Pillared Layered Clays, PILCs)<sup>[6,7]</sup> haben Potenzial z. B. für die (Photo-)Katalyse<sup>[8,9]</sup> oder die Sensorik.<sup>[10]</sup> PILCs sind zwar weniger stabil bei hohen Temperaturen als Zeolithe, zeichnen sich aber durch bemerkenswerte spezifische Eigenschaften aus: Die Abstandshalter führen nicht nur zur Mikroporosität, sondern werden Teil der inneren Porenoberfläche (Abbildung 1) und tragen damit wesentlich zu den Eigenschaften

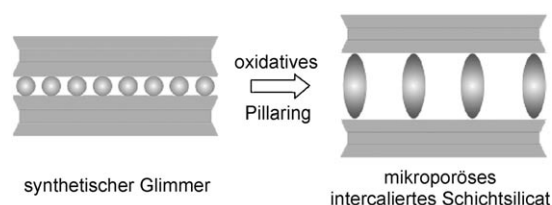


Abbildung 1. Der Pillaring-Prozess.

der PILCs bei. Ein entscheidender Vorteil von PILCs ist die große Vielfalt möglicher intercalierbarer (molekularer) Abstandshalter, sowohl hinsichtlich Größe oder Gestalt als auch bezüglich zusätzlicher Funktionalitäten wie Chiralität, katalytischer Aktivität oder Hydrophobie. Da der mittlere Abstand der Pillar-Moleküle eine Funktion der Kationenaustauschkapazität ist, lässt sich zudem der Porendurchmesser im Prinzip einfach über die Schichtladung gezielt einstellen.

Die Etablierung des Pillaring-Konzepts als Zugang zu mikroporösen Materialien wurde in der Vergangenheit da-

durch erschwert, dass die PLICs vorwiegend auf natürlichen Schichtsilicaten beruhen, deren Nachteile auch das gesamte poröse System negativ beeinflussten: Natürliche Schichtsilicate liegen nanokristallin vor, haben ausgefranzte Kanten und weisen massive Strukturdefekte sowie eine inhomogene Ladungsdichteverteilung auf. Für die Bildung einer definierten Porosität sind alle diese Aspekte abträglich, was sich in einer breiten Porengrößenverteilung niederschlägt, die sich über den gesamten Bereich von Mikro- bis zu Mesoporen erstreckt.<sup>[11]</sup>

Hier wird ein strukturell gut geordneter, grobkristalliner PILC vorgestellt  $[(\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+})_{0.22}\text{Fe}^{2+/3+}_{1.85}\text{Li}_{0.90}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2]$  ( $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+} = N,N$ -Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octandikation), der eine definierte Mikroporosität aufweist. Als Ausgangssubstanz für diesen PILC wurde das synthetische Schichtsilicat Cs-Täniolit ( $\text{Cs}_{0.98}\text{Fe}^{2+}_{1.93}\text{Li}_{1.01}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ) verwendet, das im Unterschied zu natürlichen, quellfähigen Schichtsilicaten weder Strukturdefekte noch eine inhomogene Ladungsdichte aufweist. Hervorzuheben ist auch, dass die dreidimensionale Ordnung des Ausgangsmaterials Cs-Täniolit während der topotaktischen Intercalationsreaktion erhalten bleibt, was zur Bildung eines gut geordneten mikroporösen Zwischenschichtraums führt. Bemerkenswerterweise verfügt dieser synthetische Glimmer anders als natürliche Glimmer, die wegen ihrer hohen Schichtladung kein Kationenaustauschvermögen zeigen, über eine gute intrakristalline Reaktivität. Ermöglicht wird dies durch oxidative Bedingungen während der Intercalationsreaktion. Die Oxidation von strukturellen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen während des Kationenaustausches führt zu einer signifikanten Herabsetzung der Schichtladung bis in den Bereich von Smektiten (Details siehe Lit. [12]).

Dank der hohen Selektivität des organischen Abstandshalters  $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$  für den Zwischenschichtraum gelingt der Austausch von  $\text{Cs}^+$  gegen  $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$  quantitativ. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abbildung 2) ist eine

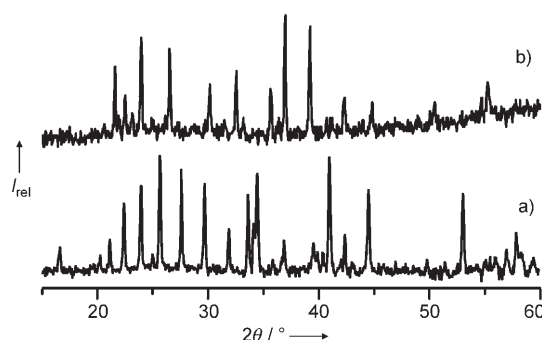


Abbildung 2. Röntgenpulverdiffraktogramme von a) Cs-Täniolit und b)  $\text{Me}_2\text{DABCO}$ -Täniolit.

Aufweitung des Zwischenschichtraums von 10.69 auf 14.41 Å durch diese topotaktische Intercalationsreaktion erkennbar. Das Volumen der Elementarzelle steigt dadurch von 512.4 auf 689.2 Å<sup>3</sup> (Tabelle 1). Erstaunlicherweise findet dieser Volumenanstieg um 34 % unter Erhaltung der dreidimensionalen Phasenbeziehung der Silicatschichten statt (Abbildung 2). Das Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Me}_2\text{DABCO}$ -Tä-

[\*] A. Baumgartner, K. Sattler, J. Thun, Prof. Dr. J. Breu  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Universität Bayreuth  
Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth (Deutschland)  
Fax: (+49) 921-552-788  
E-Mail: Josef.Breu@uni-bayreuth.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Graduiertenkolleg „Struktur, Reaktivität und Eigenschaften oxidischer Materialien“ im Elitenetzwerk Bayern und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (BR1408/5) gefördert. Wir danken dem Bayerischen Geoinstitut (Bayreuth) für die LA-ICP-MS-Messungen.

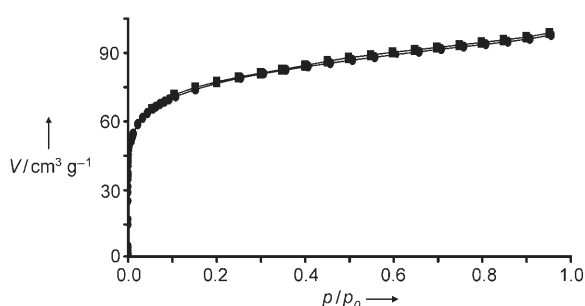
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

**Tabelle 1:** Aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen verfeinerte Zellkonstanten.

| Verbindung                     | <i>a</i> [Å] | <i>b</i> [Å] | <i>c</i> [Å] | β [°]     | <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ] |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------|----------------------------|
| Cs-Täniolit                    | 5.273(3)     | 9.123(5)     | 10.800(5)    | 99.488(7) | 512.4(14)                  |
| Me <sub>2</sub> DABCO-Täniolit | 5.261(3)     | 9.091(7)     | 14.520(6)    | 97.062(9) | 689.2(21)                  |

niolit kann in *C2m* (Nr. 12) indiziert und verfeinert werden (Tabelle 1). Die Zusammensetzung des PILC wurde durch LA-ICP-MS (LA = Laserablation, ICP = induktionsgekoppeltes Plasma) und CHN-Elementaranalyse zu (Me<sub>2</sub>DABCO<sup>2+</sup>)<sub>0.22</sub>Fe<sup>2+/3+</sup><sub>1.85</sub>Li<sub>0.90</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub> bestimmt.

Die Physisorptionsmessungen wurden mit Ar/Ar(l) durchgeführt. Die Adsorptions-/Desorptionsisothermen (Abbildung 3) verlaufen im *p/p*<sub>0</sub>-Bereich der Meso- und

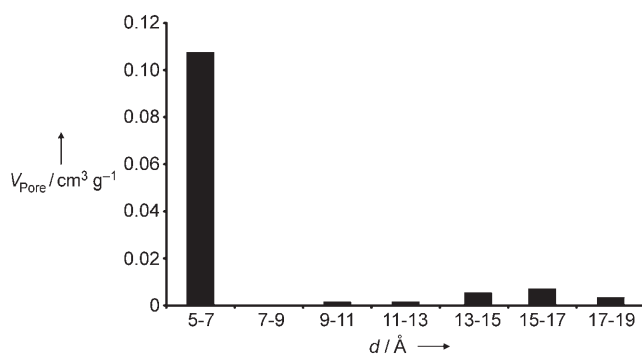


**Abbildung 3.** Physisorptionsisotherme (Ar/Ar(l)) für Me<sub>2</sub>DABCO-Täniolit. ●: Adsorption, ■: Desorption, V: Volumen unter Standardbedingungen.

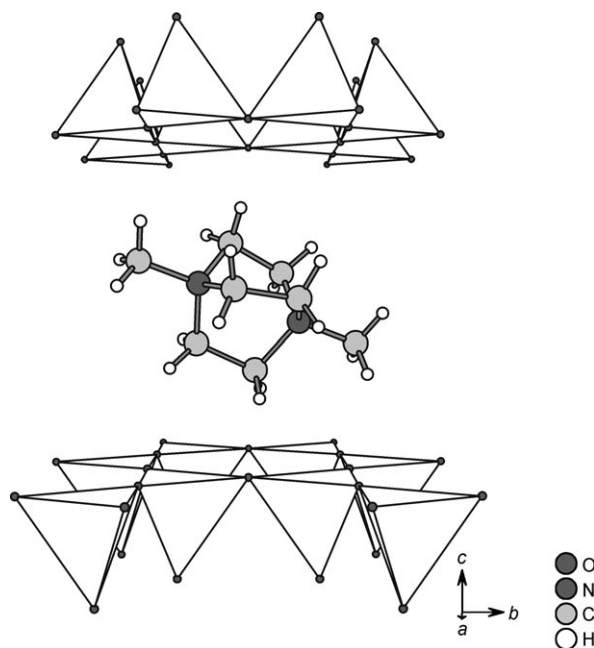
Makroporen fast horizontal und zeigen keine Hysterese. Damit kann auf ein ausschließlich mikroporöses Porensystem bei Me<sub>2</sub>DABCO-Täniolit geschlossen werden. Die mithilfe der BET-Gleichung bestimmte Oberfläche beträgt 247 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und liegt damit im Bereich von BET-Oberflächen nanokristalliner Zeolithe (208 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> für ZSM-5, 15 nm Kristallitgröße<sup>[13]</sup>).

Zur Ableitung der Porendurchmesser des mikroporösen Me<sub>2</sub>DABCO-Täniolits durch Physisorption wurde ein Modell auf Basis der nichtlokalen Dichtefunktionaltheorie herangezogen (Software Quantachrome Autosorb 1 Version 1.52, Ar auf Zeolithen/Silicaten, zylinderförmige Poren, Gleichgewichtsmodell<sup>[14]</sup>). Der berechnete Porendurchmesser liegt im Bereich von 5 bis 7 Å (Abbildung 4). Die enge Verteilung der Porendurchmesser ist in Einklang mit der dreidimensionalen Ordnung, die im Röntgenpulverdiffraktogramm von Me<sub>2</sub>DABCO-Täniolit ersichtlich ist (Abbildung 1b). Die organischen Abstandshalter greifen auf beiden Seiten des Zwischenschichtraums in die Vertiefungen auf den Silicatoberflächen und verbrücken so aufeinander folgende Schichten in definierter Weise (Abbildung 5). Dadurch entsteht ein regelmäßiges System von Mikroporen, das sich in der beobachteten engen Porengrößenverteilung niederschlägt.

Im Unterschied zu Intercalationsverbindungen natürlicher oder hydrothermal hergestellter Schichtsilicate ist bei



**Abbildung 4.** Histogramm der Porendurchmesser *d* von Me<sub>2</sub>DABCO-Täniolit. *V*<sub>Pore</sub>: Porenvolumen unter Standardbedingungen.



**Abbildung 5.** Ergebnisse der Einkristallstrukturverfeinerung (Tetraederschicht des Schichtsilicates und Me<sub>2</sub>DABCO<sup>2+</sup> in der Zwischenschicht).

Me<sub>2</sub>DABCO-Täniolit dank des Fehlens von Stapelfehlern eine eingehende Charakterisierung des PILC durch Einkristallstrukturanalyse möglich; dies bringt Strukturdetails an den Tag, die für turbostratisch fehlgeordnete Einlagerungsverbindungen (mit unregelmäßiger Verschiebung und Rotation der Silicatschichten zueinander) nicht zugänglich sind. Diese Strukturverfeinerung liefert wertvolle Informationen über die Struktur der Silicatschicht an sich, die Art der Stapelung aufeinander folgender Silicatschichten und – sicher am wichtigsten – die Wechselwirkung zwischen Silicatschicht und Abstandshaltern.

Wie erwartet stellen die 2:1-Schichtsilicate eine sehr rigide Wirtstruktur dar. Bindungslängen und -winkel der Silicatschichte in der Intercalationsverbindung stimmen gut mit denen in der Ausgangssubstanz Cs-Täniolit überein.<sup>[12]</sup> Es sind viele andere Schichtsilicate bekannt, die wesentlich flexiblere Schichten aufweisen<sup>[15]</sup> oder die leicht delaminiert

werden können<sup>[16]</sup> – gerade die besondere Steifigkeit der 2:1-Schichtsilicate ermöglicht aber erst das Aufspannen des Zwischenschichttraums durch Pillaring unter Erhaltung der kristallinen Ordnung. Auch die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass die monokline Symmetrie während der Intercalation erhalten bleibt. Die hexagonalen Kavitäten der Silicatschicht sind zum Zwischenschichtraum hin exakt gegenüberliegend angeordnet, bedingt durch die definierte Überbrückung des Zwischenschichttraums durch die molekularen Abstandshalter.

Die Strukturverfeinerung des mikroporösen Zwischenschichttraums gestaltet sich schwieriger, da nur etwa ein Viertel der möglichen Positionen für Zwischenschichtkationen durch Pillar-Moleküle besetzt ist. Zudem weist die Oberfläche der trioktaedrischen Silicatschicht eine hohe hexagonale Pseudosymmetrie auf. Die Röntgendiffraktometrie mittelt in der Folge über alle Positionen und Orientierungen der Abstandshalter, und die Elektronendichte erscheint über den gesamten Zwischenschichtraum stark „verschmiert“. Für die Strukturverfeinerung ist daher die Behandlung der Pillar-Moleküle als starre Körper unabdingbar („rigid body“-Verfeinerung). Um die Ergebnisse der Einkristallstrukturverfeinerung zu verifizieren, wurde die Orientierung der molekularen Abstandshalter zusätzlich durch Moleküldynamik(MD)-Simulationen ermittelt. Die in der Simulation nach Energieminimierung der gespeicherten MD-Schritte erhaltenen Orientierungen für  $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$  im Zwischenschichtraum stimmen sehr gut mit den Minima der Einkristallstrukturverfeinerung überein (Abbildung 5). Die  $C_3$ -Achse des Moleküls ist um ca.  $24^\circ$  gegen die  $ab$ -Ebene verkippt, und zwei  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Brücken greifen jeweils in die hexagonalen Kavitäten gegenüberliegender Silicatschichten, während die dritte  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Brücke in der Zwischenschichtebene liegt.

Auf der Basis dieser Ergebnisse kann der Porendurchmesser des mikroporösen Zwischenschichttraums abgeschätzt werden. Der Abstand der Pillar-Moleküle zueinander berechnet sich unter Beachtung des Besetzungsfaktors der Zwischenschichtkationen von 0.22 zu  $11.7 \text{ \AA}$ . Das zylindrische Pillar-Molekül  $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$  hat einen Van-der-Waals-(vdW)-Durchmesser von  $5.6 \text{ \AA}$ . Die vdW-Länge des Moleküls beträgt  $8.8 \text{ \AA}$ , verkürzt sich jedoch durch die Verkipfung im Zwischenschichtraum in der Projektion in die  $ab$ -Ebene auf  $8 \text{ \AA}$ . Die vdW-Lücke zwischen den Abstandshaltern liegt damit im Bereich von  $3.7$  bis  $6.1 \text{ \AA}$ . Die vdW-Dicke der Silicatschicht beträgt  $9.7 \text{ \AA}$ ,<sup>[17]</sup> woraus sich eine vdW-Lücke von  $4.7 \text{ \AA}$  zwischen den Silicatschichten ergibt. Insgesamt lässt sich aus diesen Abschätzungen in guter Übereinstimmung mit den Physisorptionsmessungen ein Porendurchmesserbereich von 4 bis  $6 \text{ \AA}$  ableiten.

Das Konzept der Synthese mikroporöser Materialien über Intercalation von großen Abstandshaltern in Schichtsilicate kann mithilfe des hier vorgestellten PILC –  $\text{Me}_2\text{DABCO}$ -Täniolit – neu belebt werden. Entscheidend ist die Wahl des Ausgangsmaterials: Der verwendete synthetische Glimmer Cs-Täniolit liegt grobkristallin vor, ist dreidimensional geordnet und zeigt dank oxidativem Kationenaustausch ausreichend intrakristalline Reaktivität. Die Intercalation von  $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$  resultiert in einem mikroporösen Material,

das in Bezug auf seine enge Porengrößenverteilung und sein Gesamtporenvolumen mit Zeolithen vergleichbar ist. Im Unterschied zu PILCs, die auf natürlichen oder hydrothermal hergestellten Schichtsilicaten beruhen, ist  $\text{Me}_2\text{DABCO}$ -Täniolit dreidimensional geordnet, weshalb weit mehr Strukturdetails durch Einkristallstrukturverfeinerung zugänglich werden. In nachfolgenden Arbeiten soll der synergetische Effekt des gestalt- und größenselektiven, mikroporösen Zwischenschichttraums und der wegen des hohen Fe-Gehaltes elektrisch leitfähigen Silicatwirtsstruktur<sup>[12]</sup> untersucht werden. Von Interesse sind eine mögliche Anwendung als redoxaktives Sensormaterial (z.B. für CO) sowie vor allem die elektrochemische Anpassung der Schichtladung und, damit einhergehend, der Porosität des PILCs.

## Experimentelles

Cs-Täniolit wurde nach einer zuvor beschriebenen Methode synthetisiert.<sup>[12]</sup> Anschließend wurde 20 Tage bei  $875^\circ\text{C}$  in einem gasdicht verschlossenen Molybdäntiegel getempert, um strukturelle Spannungen abzubauen und die Kristallitgröße zu verbessern.

Zur Intercalation wurden 500 mg des getemperten Cs-Täniolits 24 h hydrothermal bei  $120^\circ\text{C}$  viermal mit jeweils 10 mL einer  $0.125 \text{ M}$   $\text{Me}_2\text{DABCOCl}_2$ -Lösung und weitere viermal mit jeweils 10 mL einer  $0.250 \text{ M}$   $\text{Me}_2\text{DABCOCl}_2$ -Lösung umgesetzt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem STOE-Stadi-P-Pulverdiffraktometer aufgenommen (Transmission,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Ge-Monochromator, linearer PSD). Der relativ hohe Untergrund in den Diffraktogrammen ist in der Röntgenfluoreszenz des Eisens begründet. Um den Hydratationsgrad der Poren einzustellen, wurden die Proben 14 Tage über einer gesättigten LiCl-Lösung (15% relative Luftfeuchte) äquilibriert.

Die Einkristalldiffraktometrie wurde bei  $298 \text{ K}$  an einem STOE-IPDS-Diffraktometer (Graphit-Monochromator,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung  $0.71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die Intensitätsdaten wurden auf 90 Bildplatten ( $1^\circ$  Schrittweite, 30 min pro Platte) gesammelt. Der selektierte Kristall war relativ klein ( $0.156 \times 0.117 \times 0.03 \text{ mm}^3$ ), jedoch frei von diffuser Streuung aufgrund von Stapelfehlern. Eine numerische Adsorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm X-RED32<sup>[18]</sup> unter Verwendung einer Kristallbeschreibung, die mit dem Programm X-SHAPE<sup>[18]</sup> mit äquivalenten Reflexen optimiert wurde ( $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 2.35 \text{ mm}^{-1}$ ). Verfeinerte Elementarzelle: Monoklin  $C2m$  (Nr. 12),  $a = 5.2727(11)$ ,  $b = 9.1290(18)$ ,  $c = 14.542(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.95(3)^\circ$ ,  $V = 694.9(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.157 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Verfeinerung gegen  $F^2$  wurde mit SHELXL97<sup>[19]</sup> durchgeführt:  $F(000) = 445$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 59.6^\circ$ , 1166 Reflexe mit 704 symmetrieunabhängigen Reflexen ( $R_{\text{int}} = 0.0729$ ).  $R$ -Werte für 387 Reflexe mit  $I > 2\sigma I$ :  $R1 = 0.0932$ ,  $wR2 = 0.2408$ . Die Atome der Silicatschicht wurden anisotrop verfeinert,  $\text{Me}_2\text{DABCO}^{2+}$  wurde als starrer Körper und mit gleichem isotropem Auslenkungsfaktor für alle Atome verfeinert.<sup>[20]</sup>

Das verwendete LA-ICP-MS-System bestand aus einem Geolas-M-193-nm-ArF-Excimer-Laser-System (Coherent/Lambda Physik), verbunden mit einem Elan-DRC-e-Quadrupol-Massenspektrometer (Perkin Elmer Instruments). Technische Details siehe Lit. [21]. Die Proben wurden ohne Zusätze zu Pellets gepresst und mit einem Laserstrahl ( $5\text{--}20 \text{ mm}$  Durchmesser,  $10 \text{ Hz}$ ,  $25 \text{ kV}$ ) ablatiert. Die Probekammer wurde dabei mit Helium gespült ( $1 \text{ L min}^{-1}$ ). Das Aerosol wurde mit Argon versetzt und dem ICP-MS zugeführt. Die Signale wurden mit einer Abtastrate von  $5 \text{ Hz}$  gemessen, das Hintergrundsignal wurde vor jeder Analyse  $30 \text{ s}$  lang bestimmt. Die integrierten Signalintensitäten wurden auf den Standard NIST SRM 610 normiert (Details siehe Lit. [22]), und die stöchiometrischen Faktoren der Proben wurden dann aus den gemessenen Elementverhältnissen durch Normierung auf  $\text{Si}_{4.00}$  bestimmt.



Der Gehalt an molekularen Abstandshaltern wurde über CHN-Elementaranalyse quantifiziert (Elementar vario el III). Die Verbrennungssäule wurde mit Wolfram(VI)-oxid-Granulat befüllt, um die für die vollständige Oxidation der Pillar-Moleküle notwendige Temperatur von 1150 °C zu erreichen. Zusätzlich wurde die Verbrennungszeit in reinem Sauerstoff auf 3 min erhöht (O<sub>2</sub>-Index 5).

Physisorptionsmessungen wurden mit einem Quantachrome Autosorb 1 bei Ar(l)-Temperatur (87.45 K) mit Ar durchgeführt. Zuvor war die Substanz 3 Tage bei 150 °C im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet worden.

Eine 100-ps-MD-Simulation (NVT-Ensemble, Berendsen Thermostat, 0.1 fs Integrationsschrittweite, Ausgabe einer Momentaufnahme alle 1000 Schritte) wurde bei 600 K mit fester Schichtsilicatgeometrie durchgeführt. Es wurde das Discover-Modul und das „augmented CVFF“-Kraftfeld (CVFF-aug) des MS-Modeling-4.0-Programmpakets verwendet.<sup>[23]</sup> Anschließend wurden die zu Gruppen zusammengefassten Strukturen lokal optimiert. Die Punktladungen für das Me<sub>2</sub>DABCO<sup>2+</sup>-Molekül wurden an das elektrostatische Potential mithilfe des DMol<sup>3</sup>-Moduls angepasst<sup>[24]</sup> (GGA-PW91-Funktional und DNP-Basisatz), während die Ladungen der Schichtsilicatatome aus dem Kraftfeld zugewiesen wurden.

Eingegangen am 16. Oktober 2007

Online veröffentlicht am 29. Januar 2008

**Stichwörter:** Intercalierungen · Mikroporöse Materialien · Schichtverbindungen · Silicate

- [1] A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292.
- [2] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251.
- [3] S. Kaskel, F. Schüth, M. Stocker, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 1.
- [4] M. Behrens, O. Riemenschneider, W. Bensch, S. Indris, M. Wilkening, P. Heitjans, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1569–1576.
- [5] M. S. Whittingham, Y. N. Song, S. Lutta, P. Y. Zavalij, N. A. Chernova, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3362–3379.
- [6] J. D. Gale, A. K. Cheetham, R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 487–490.
- [7] R. A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2367–2371.
- [8] J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1990**, *333*, 173–207.
- [9] M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 399–438.
- [10] U. Guth, S. Brosda, J. Schomburg, *Appl. Clay Sci.* **1996**, *11*, 229–236.
- [11] H. Nijs, M. De Bock, N. Maes, E. F. Vansant, *J. Porous Mater.* **1999**, *6*, 307–321.
- [12] R. Mariychuk, A. Baumgartner, F. E. Wagner, A. Lerf, A. Dubbe, R. Moos, J. Breu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5377–5387.
- [13] W. Song, R. W. Justice, C. A. Jones, V. H. Grassian, S. C. Larsen, *Langmuir* **2004**, *20*, 8301–8306.
- [14] M. Thommes in *Nanoporous Materials: Science and Engineering* (Hrsg.: G. Q. Lu, X. S. Zhao), Imperial College Press, London, **2004**.
- [15] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature* **1998**, *396*, 353–356.
- [16] H. K. Jeong, S. Nair, T. Vogt, L. C. Dickinson, M. Tsapatsis, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 53–58.
- [17] J. Breu, W. Seidl, A. J. Stoll, K. G. Lange, T. U. Probst, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4213–4220.
- [18] STOE & Cie GmbH. STOE X-Area V 1.35, **2006**, Darmstadt.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.
- [20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-418801 angefordert werden.
- [21] D. Günther, R. Frischknecht, C. A. Heinrich, H. J. Kahlert, *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 939–944.
- [22] H. P. Longerich, S. E. Jackson, D. J. Gunther, *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, *11*, 899–904.
- [23] Accelrys. Material Studio, Release 4.0. **2006**, Accelrys Software Inc., San Diego.
- [24] B. Delley in *Modern Density Functional Theory* (Hrsg.: J. M. Seminario), Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 221–254.