

# Tensidfreie nichtwässrige Synthese von Metalloxid-Nanostrukturen

Nicola Pinna\* und Markus Niederberger\*

Metalloxide · Nanostrukturen · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Sol-Gel-Prozesse · Tensidfreie Synthesen

**T**ensidfreie nichtwässrige (und/oder nichthydrolytische) Sol-Gel-Prozesse repräsentieren eine der vielfältigsten und leistungsfähigsten Synthesemethoden für hoch reine und homogene Metalloxid-Nanokristalle. Obwohl die verwendeten Reaktionssysteme lediglich aus den Metalloxid-Vorstufen und organischen Lösungsmitteln bestehen, können auf diesem Weg doch einheitliche Nanokristalle mit vielfältigen Größen und Formen erhalten werden. Durch die geringe Zahl an Ausgangskomponenten gelingt es mit einfachen Mitteln, die Bildungsmechanismen der Metalloxide zu studieren. Nichthydrolytische Wege zu anorganischen Nanomaterialien unter Einsatz von Tensiden wurden kürzlich bereits diskutiert. Der vorliegende Kurzaufsatz ergänzt dieses Thema durch die Behandlung von tensidfreien Prozessen, die mittlerweile eine nützliche Alternative zu Synthesen unter Tensidzusatz sowie zu klassischen Sol-Gel-Prozessen in wässrigen Medien darstellen.

## 1. Einleitung

Dieser Kurzaufsatz behandelt die Synthese von Metalloxid-Nanostrukturen in nichtwässrigen Flüssigphasen ohne Verwendung von Tensiden und ergänzt somit zwei Aufsätze in der *Angewandten Chemie* über nichthydrolytische und tensidgesteuerte Wege zu anorganischen Nanomaterialien.<sup>[1,2]</sup> Die Erforschung von Nanopartikeln schließt viele verschiedene Themen ein. Sie beschäftigt sich nicht nur mit der Suche

nach neuen Synthesemethoden und -mechanismen, sondern auch mit der Charakterisierung der strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften, der Anordnung über mehrere Größenordnungen sowie der Anwendung in verschiedenen technologischen Bereichen. Damit verkörpert

die Nanopartikelforschung den Grundstein der Nanowissenschaft und der Nanotechnologie. Zahlreiche Synthesemethoden, die in den letzten Jahren entwickelt wurden, ermöglichen den Zugang zu Nanomaterialien mit einer großen Bandbreite an Zusammensetzungen, einheitlichen Kristallitgrößen und -formen und vielseitigem Anordnungsverhalten. Obwohl Gasphasenprozesse ebenfalls erfolgreich zur Herstellung von eindimensionalen Strukturen wie Nanodrähten und -bändern verwendet wurden,<sup>[3,4]</sup> scheint es doch so, dass Flüssigphasensynthesen vielseitiger im Hinblick auf eine kontrollierte Variation der strukturellen und morphologischen Eigenschaften sowie der Zusammensetzung der Produkte sind.<sup>[5]</sup> Mögliche Reaktionswege in der flüssigen Phase umfassen Ausfällung, hydrolytische wie nichthydrolytische Sol-Gel-Prozesse, Hydrothermal- oder Solvothermalmethoden, Templatsynthesen und biomimetische Ansätze.<sup>[5]</sup> Die Synthesevorschrift für ein spezielles Nanomaterial beinhaltet jedoch häufig nicht nur eine, sondern eine Kombination aus mehreren dieser Methoden.

Obwohl das Thema dieses Kurzaufsatzes die tensidfreie nichtwässrige Synthese von Metalloxid-Nanopartikeln und -Nanostrukturen ist, sollen auch einige weitere Methoden angesprochen werden. Ein sehr leistungsfähiges Herstellungsverfahren für Halbleiter- und Metalloxid-Nanokristalle

[\*] Dr. N. Pinna  
Department of Chemistry, CICECO  
University of Aveiro, 3810-193 Aveiro (Portugal)  
Fax: (+351) 234-370-004  
E-Mail: pinna@ua.pt  
Homepage: <http://www.pinna.info>  
<http://www.nanodesigners.net>

Prof. Dr. M. Niederberger  
Laboratory for Multifunctional Materials  
Department of Materials  
ETH Zürich, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 44-632-1101  
E-Mail: markus.niederberger@mat.ethz.ch  
Homepage: <http://www.multimat.mat.ethz.ch>  
<http://www.nanodesigners.net>

ist die nichthydrolytische Synthese, bei der Tenside im Reaktionsgemisch eine hervorragende Kontrolle der Kristallgrößen und -formen sowie der Dispergierbarkeit ermöglichen (siehe Lit. [1,2]). Der Gebrauch von Tensiden und supramolekularen Tensidstrukturen hat eine lange Tradition in der Kolloidchemie<sup>[6]</sup> und ist keinesfalls auf nichthydrolytische Reaktionsbedingungen beschränkt. Ein frühes Beispiel ist die wässrige Synthese von CdS-Quantenpunkten definierter Größe in Gegenwart von Thiolen.<sup>[7]</sup> Aktuellere Arbeiten beschreiben einheitliche Hämatit-,<sup>[8]</sup> Ceroxid-<sup>[9]</sup> und Indiumoxid-Nanowürfel<sup>[10]</sup> sowie viele weitere Nanopartikel, die entweder in wässriger Phase oder in Zweiphasensystemen aus einer wässrigen und einer organischen Phase erhalten wurden.<sup>[11–13]</sup> Andere Vorgehensweisen, die auf Tensiden als steuernden Agentien beruhen, umfassen die wässrige Synthese von Metalloxid-Solen und deren nachfolgende Injektion in eine Tensidlösung<sup>[14]</sup> oder die Zersetzung von Organometallvorstufen durch Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur in Tensidlösungen.<sup>[15,16]</sup> Ein weiterer, kürzlich beschriebener Weg geht nicht von einer Kombination aus Metallverbindung und Tensid aus, sondern direkt von Metallomesogenen (metallhaltigen Amphiphilen).<sup>[17]</sup> Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel – ebenfalls ein sich schnell entwickelndes Forschungsgebiet – ermöglicht die Synthese von anorganischen Nanopartikeln und Nanostrukturen in Gegenwart oder unter Ausschluss von Wasser.<sup>[18–21]</sup>

Tensidfreie wässrige Systeme wurden bereits über Jahrzehnte hinweg zur Herstellung von hoch monodispersen Kolloiden verwendet,<sup>[22,23]</sup> doch bei der Synthese von Nanopartikeln zeigen sie einige Einschränkungen. Eines der Hauptprobleme ist die geringe Kristallinität der Produkte. In den letzten Jahren wurden jedoch einige interessante Beispiele beschrieben, in denen es gelang, diesen Nachteil zu überwinden (wenn auch nur durch strengste Kontrolle der physikalischen und chemischen Bedingungen des Fällungsprozesses).<sup>[24–26]</sup> Auch biomimetische Synthesen bieten einen Zugang zu verschiedenen Metalloxid-Nanopartikeln und -Nanostrukturen bei milden Temperaturen.<sup>[27–29]</sup> Zusätzlich zum Problem der geringen Kristallinität sind wässrige Prozesse sehr anspruchsvoll, was hauptsächlich auf die hohe Reaktivität der Metalloxid-Vorstufen und die Doppelrolle des Wassers – als Ligand und Lösungsmittel – zurückzuführen ist. Geringste Veränderungen der Reaktionsbedingungen

führen zu unterschiedlichen Partikelmorphologien, was die Reproduzierbarkeit der Synthesevorschrift wie auch Anwendungen im industriellen Maßstab erheblich erschwert.

Die stark wachsende Zahl an anorganischen Nanopartikeln, die über nichtwässrige und/oder nichthydrolytische Prozesse erhalten wurden, macht deutlich, dass Synthesen unter Wasserausschluss in organischen Lösungsmitteln flexible Alternativen zu den wässrigen Systemen darstellen.<sup>[1,2,30–36]</sup> Der Erfolg dieser Synthesemethoden ist stark mit der vielfältigen Rolle der organischen Spezies verbunden (die entweder schon von Beginn an in der Reaktionslösung vorhanden ist oder während der Reaktion *in situ* gebildet wird), jedoch ist deren Wirkungsprinzip auf molekularer Ebene noch nicht vollständig geklärt. Einerseits ist dies zurückzuführen auf die Schwierigkeit, experimentelle Informationen über die organisch-anorganische Grenzfläche zu erhalten,<sup>[37]</sup> und andererseits scheint die Rolle der organischen Spezies um einiges komplexer zu sein als ursprünglich angenommen. Während der Einfluss von organischen Tensiden auf die Größe und Form der anorganischen Nanokristalle relativ gut auf der Grundlage von dynamischen, teilweise sogar selektiven, Adsorptions- und Desorptionsprozessen auf Oberflächen verstanden wird,<sup>[1,38–41]</sup> wurde mit der Untersuchung der chemischen Umsetzungen der organischen Komponenten im Reaktionsgemisch mit fortschreitender Reaktionszeit erst kürzlich begonnen.<sup>[32,42,43]</sup> Trotzdem gibt es keinen Zweifel daran, dass die organischen Komponenten als Sauerstoffquelle bei der Bildung der Oxid-Nanomaterialien fungieren,<sup>[32]</sup> dass sie Auswirkungen auf die Größe, die Form, die Oberfläche und das Agglomerationsverhalten der Kristallite haben und dass sie in einigen Fällen ebenfalls die Zusammensetzung und die Kristallstrukturen beeinflussen.<sup>[44]</sup>

Ein Vergleich der Literatur über tensidfreie und tensidunterstützte Synthesen macht deutlich, dass der Einsatz von Tensiden eine hervorragende Kontrolle über das Wachstum der Metalloxid-Nanopartikel bietet, was zu nahezu perfekt monodispersen Proben führt.<sup>[2]</sup> Die Möglichkeit, die Oberfläche der Nanopartikel mit Tensiden zu bedecken, hat zusätzliche Vorteile: Beispielsweise eine geringe Tendenz zur Bildung von Agglomeraten, gute Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln und die Möglichkeit, die Eigenschaften der Oberfläche maßzuschneidern. Nachteile der Adsorption von Tensiden an der Oberfläche sind der unvor-



Nicola Pinna studierte Chemie an der Université Pierre et Marie Curie (Paris). Er promovierte dort 2001 und wechselte 2002 an das Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (Berlin). Von 2003 bis 2005 war er am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenchemie in Potsdam tätig. Daraufhin wurde er Nachwuchsgruppenleiter für Anorganische Chemie an der Martin-Luther-Universität in Halle-Wittenberg. Seit 2006 leitet er eine Forschungsgruppe im Departement Chemie und CICECO an der Universität Aveiro (Portugal). Er erforscht nichtwässrige Sol-Gel-Prozesse zur Synthese von Nanomaterialien sowie deren Charakterisierung und physikalische Eigenschaften.



Markus Niederberger studierte Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich, an der er im Jahr 2000 auch promovierte. Nach einem Postdoktorat an der University of California in Santa Barbara wurde er 2002 Gruppenleiter am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenchemie in Potsdam. Seit 2007 ist er Assistenzprofessor im Departement für Materialwissenschaft an der ETH Zürich. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung allgemeingültiger Synthesekonzepte für anorganische Nanopartikel, der Untersuchung von Kristallisations- und Bildungsmechanismen sowie der Anordnung von Nanopartikeln.

hersehbare Einfluss auf die Toxizität der Nanopartikel (die Zytotoxizität der Nanopartikel hängt nicht nur stark von ihrer Größe, sondern auch von den an der Nanopartikeloberfläche gebundenen Tensiden ab)<sup>[45–47]</sup> und die schlechtere Zugänglichkeit der Partikeloberfläche, was im Hinblick auf Anwendungen in Gassensoren und als Katalysatoren eine wichtige Rolle spielt. Wenn die Tensidmenge an der Partikeloberfläche minimiert, jedoch nach wie vor ein gutes Dispersionsverhalten gewährleistet sein soll, empfiehlt sich eine tensidfreie Synthese mit einem anschließenden Funktionalisierungsschritt. In diesen Fällen reicht bereits eine winzige Menge an Tensid aus, um eine vollständig transparente Nanopartikeldispersion zu erhalten. Beispiele hierfür sind Magnetit-Nanopartikel, die in Abhängigkeit der zugegebenen Tenside in Wasser oder Hexan dispergierbar sind,<sup>[48]</sup> oder Zirkoniumoxid-Nanopartikel, die durch eine nachträgliche Funktionalisierung in eine Polymermatrix eingebettet werden können.<sup>[49,50]</sup> Ein weiteres Merkmal, das tensidfreie Reaktionswege vor allem aus ökonomischer Sicht sehr interessant werden lässt, sind die erreichbaren Ausbeuten und Konzentrationen. So können leicht Ausbeuten über 80 % an anorganischem Produkt erhalten werden. Außerdem lassen sich die möglichen chemischen Reaktionswege in tensidfreien Gemischen einfacher untersuchen.<sup>[32]</sup> Alles in allem haben tensidunterstützte wie tensidfreie Synthesen ihre Vor- und Nachteile. Tabelle 1 macht deutlich, dass sich die beiden Strategien gegenseitig ergänzen. Natürlich sollte man solche allgemeinen Trends mit Vorsicht genießen, da es ebenso möglich ist, Reaktionssysteme zu finden, die sich genau entgegengesetzt verhalten.

Der vorliegende Kurzaufsatz über tensidfreie Synthesewege zu Metalloxid-Nanopartikeln versteht sich als Ergänzung zu den beiden kürzlich in der *Angewandten Chemie* erschienenen Aufsätzen<sup>[1,2]</sup> über tensidunterstützte Verfahren, um dieses sehr aktuelle Forschungsgebiet der anorganischen Nanopartikelsynthese in nichtwässrigen und/oder nichthydrolysierenden Reaktionsmedien abzurunden. Abschnitt 2 gibt einen Überblick über tensidfreie Synthesewege in nichtwässrigen Flüssigphasen. Im Abschnitt 3 liegt das Hauptaugenmerk dann auf der „Benzylalkohol-Route“, die sich als ein außerordentlich allgemeiner Weg zu Metalloxid-Nanopartikeln und organisch-anorganischen Hybridnanostrukturen auf Metalloxidbasis erwiesen hat.

## 2. Metalloxid-Nanopartikel

Frühe Studien über nichtwässrige Sol-Gel-Prozesse reichen zurück bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts, als die Reaktionen zwischen verschiedenen Metallhalogeniden und Alkoholen untersucht wurden. Ebelmen fand heraus, dass Siliciumtetrachlorid in Ethanol Kieselgele bildet,<sup>[51]</sup> und Demarcay stellte das entsprechende Titanchloridethoxid in einem analogen Experiment her.<sup>[52]</sup> Einige Jahrzehnte später führten Dearing und Reid,<sup>[53]</sup> und später auch Gerrard und Woodhead,<sup>[54]</sup> die Arbeit von Ebelmen über die nichtwässrige Synthese von Kieselgelen fort. In den 1990ern wurde die Erforschung von nichthydrolytischen Synthesen für Metalloxide in verschiedenen Erscheinungsformen – Gele,<sup>[55–57]</sup> dünne Filme<sup>[58]</sup> oder Nanopulver<sup>[59–63]</sup> – intensiviert. Einige Experimente führten bereits zur Bildung von Nanopartikeln, aber dieses Forschungsgebiet entfaltete sich erst richtig, als 1999 drei Gruppen unabhängig voneinander über die Synthese von Titandioxid-Partikeln berichteten.<sup>[64–66]</sup> Abgesehen von der Arbeit von Trentler et al.<sup>[64]</sup> wurden in keiner dieser frühen Untersuchungen Tenside verwendet, um die Größe und Form der Partikel zu steuern. Heute umfasst die Familie der Metalloxid-Nanopartikel, die über nichtwässrige und tensidfreie Prozesse erhalten werden, einfache binäre, aber auch komplexere ternäre Metalloxide, beispielsweise Perowskite und Spinelle, sowie Verbindungen mit noch mehr unterschiedlichen Metallen. Wir können hier nicht detailliert auf alle Synthesewege eingehen, die Tabellen 2 (binäre Metalloxide), 3 (ternäre Metalloxide) und 4 (dotierte Metalloxide) geben jedoch einen Überblick über Metalloxid-Nanopartikel, die in organischen Lösungsmitteln unter Wasserausschluss synthetisiert wurden, sowie über die verwendeten Vorstufen und Lösungsmittel, die chemischen Bildungsmechanismen (soweit bekannt) und die Partikelmorphologie (sofern gut definiert). Es sind ausschließlich Flüssigphasenprozesse aufgeführt, thermische Zersetzungsreaktionen in Luft oder anderen Gasen wurden hingegen nicht berücksichtigt. Der genannte Reaktionsweg bezieht sich auf den Kondensationsschritt (die Bildung der Metall-Sauerstoff-Metall-Bindung) und zeigt im Allgemeinen in den Fällen, in denen mehrere Mechanismen parallel zueinander gefunden wurden, den Hauptmechanismus auf. Des Weiteren sollte man berücksichtigen, dass einige Vorstufen hydratisiert sind, sodass Wassermoleküle aus diesen Reaktanten an der Hydrolyse und Kondensation beteiligt sein können. Nichtsdes-

**Tabelle 1:** Vor- und Nachteile von tensid- und lösungsmittelgesteuerten Wegen zu Metalloxid-Nanopartikeln in nichtwässrigen Flüssigphasen.

	tensidgesteuerte Reaktionen	lösungsmittelgesteuerte Reaktionen
<b>Pro</b>	Exzellente Kontrolle der Kristallgrößen Enge Größenverteilung Gute Kontrolle der Kristallformen Geringe Agglomerationsneigung Gute Redispersierbarkeit	Geringe Menge an organischen Verunreinigungen Keine toxischen Lösungsmittel Einfache, robuste und breit anwendbare Synthesevorschriften Gute Zugänglichkeit der Nanopartikeloberfläche
<b>Contra</b>	Große Menge an organischen Verunreinigungen Toxizität der Tenside Beschränkte Zugänglichkeit der Nanopartikeloberfläche Komplexes Reaktionsgemisch	Geringere Kontrolle der Kristallgröße und -form Breitere Größenverteilung Agglomeratbildung Eingeschränkte Redispersierbarkeit

**Tabelle 2:** Binäre Metalloxid-Nanopartikel, die über nichtwässrige tensidfreie Sol-Gel-Reaktionen synthetisiert wurden.<sup>[a]</sup>

Metalloxid	Vorstufe	Lösungsmittel	Form	Reaktionsmechanismus	Lit.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminium- <i>sec</i> -butoxid	<i>sec</i> -Butanol	–	Bildung von Isobuten und Dibutylether	[59]
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	verschiedene Aluminiumalkoxide	Toluol	–	–	[60]
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oder AlOOH	[Al(acac) <sub>3</sub> ]	Benzylamin, Acetophenon oder Dimethylsulfoxid	sphärisch (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) und Stäbchen (Böhmite)	C-C-Bindungsbruch	[67]
CeO <sub>2</sub>	[Ce(acac) <sub>3</sub> ]	Benzylamin	Stäbchen	–	[35]
CeO <sub>2</sub>	Ce(OiPr) <sub>3</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	C-C-Verknüpfung	[34, 35]
CeO <sub>2</sub>	Cer(III)-2-ethyl-hexanoat	<i>n</i> -Butylether	sphärisch	–	[68]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CoCl <sub>2</sub>	Benzylalkohol, Ethanol oder Hexanol	sphärisch	–	[69]
CoO	[Co(acac) <sub>2</sub> ]	Benzylether	–	–	[70]
CoO	Co(OAc) <sub>2</sub>	Ethanol	Würfel	Estereliminierung	[71]
CoO	Co(OAc) <sub>2</sub>	Benzylalkohol	–	–	[72]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Cr(acac) <sub>3</sub> ]	1,4-Butandiol	sphärisch	–	[73]
Cu <sub>2</sub> O	Cu(OEt) <sub>2</sub>	Aceton	–	–	[35]
CuO	Cu(OAc) <sub>2</sub>	Ethanol	sphärisch	Estereliminierung	[74]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Fe(acac) <sub>3</sub> ]	1,4-Butandiol, 1-Butanol oder Toluol	sphärisch	–	[75]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Fe(acac) <sub>3</sub> ]	Benzylamin	sphärisch	C-C-Bindungsbruch	[76]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[Fe(acac) <sub>3</sub> ]	Benzylalkohol	sphärisch	–	[48]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Fe(acac) <sub>3</sub> ]	1,4-Butandiol oder Toluol	sphärisch	–	[77]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Fe(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Octadecen	sphärisch	–	[78]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> oder Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(OAc) <sub>2</sub> oder Fe(OAc) <sub>3</sub>	Ethanol, Octanol oder Ethanol/Essigsäure	sphärisch	Estereliminierung	[79]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[Fe(acac) <sub>2</sub> ], Fe(OAc) <sub>2</sub> oder [Fe(acac) <sub>3</sub> ]	Benzylalkohol	–	–	[72]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Ga(acac) <sub>3</sub> ]	Benzylamin	sphärisch	C-C-Bindungsbruch	[76]
HfO <sub>2</sub>	Hf(OEt) <sub>4</sub>	Benzylalkohol	Ellipsoide	Ethereliminierung	[80]
HfO <sub>2</sub>	HfCl <sub>4</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	–	[81]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In(OiPr) <sub>3</sub>	Benzylalkohol	Würfel	–	[82]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[In(acac) <sub>3</sub> ]	Benzylamin	sphärisch	C-C-Bindungsbruch	[34, 76]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In(OiPr) <sub>3</sub>	Acetophenon	sphärisch	–	[34]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[In(acac) <sub>3</sub> ]	2-Butanon	sphärisch	–	[34]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[In(acac) <sub>3</sub> ]	Acetophenon	sphärisch	–	[34]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[In(acac) <sub>3</sub> ]	Acetonitril	sphärisch	–	[83]
La(OH) <sub>3</sub>	La(OiPr) <sub>3</sub> + KMnO <sub>4</sub>	Benzylalkohol + 2-Butanol	Fasern	Aldolreaktionen	[84]
NiO	[Ni(acac) <sub>2</sub> ]	1,4-Butandiol	sphärisch	–	[73]
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Mn(acac) <sub>3</sub> ]	1,4-Butandiol	sphärisch	–	[73]
MnO	[Mn(acac) <sub>2</sub> ]	Benzylalkohol	sphärisch	–	[85]
oder Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	oder KMnO <sub>4</sub>				
MnO	Mn(OAc) <sub>2</sub>	Benzylalkohol	–	–	[72]
oder Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	oder [Mn(acac) <sub>2</sub> ]				
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn(OAc) <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	KOH + Ethanol	Würfel	–	[86]
ReO <sub>3</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>	Toluol	sphärisch	–	[87]
SnO <sub>2</sub>	Sn(OtBu) <sub>4</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	Ethereliminierung	[82]
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	Ethereliminierung	[88]
SnO <sub>2</sub>	Zinn(II)-2-ethyl-hexanoat	<i>n</i> -Butylether	sphärisch	–	[68]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta(OEt) <sub>5</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	–	[80]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TaCl <sub>5</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	–	[81]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OtBu) <sub>4</sub>	<i>p</i> -Xylol, Benzol, Toluol oder Cyclohexan	sphärisch	–	[89]
TiO <sub>2</sub>	Ti(O <i>n</i> Bu) <sub>4</sub>	Alkohole	sphärisch	–	[65]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	verschiedene Alkohole + Ameisensäure, Essigsäure oder Oxalsäure	–	Estereliminierung	[66]
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	verschiedene Alkohole und Essigsäure	sphärisch oder Stäbchen	Estereliminierung	[90]
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	verschiedene Alkohole	sphärisch oder Stäbchen	Ethereliminierung	[91]
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	Halogenalkaneliminierung	[92–94]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Toluol	sphärisch	–	[95]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Ketone	sphärisch	Aldolreaktionen	[96]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Aldehyde	sphärisch	Aldolreaktionen	[96]
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Ethanol	sphärisch	–	[97]

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Metalloxid	Vorstufe	Lösungsmittel	Form	Reaktionsmechanismus	Lit.
TiO <sub>2</sub>	Ti(OnBu) <sub>4</sub>	1,4-Butandiol	sphärisch	–	[98]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OnBu) <sub>4</sub>	1,4-Butandiol oder Toluol	sphärisch	–	[99]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	2-Propanol + Anilin	Stäbchen	Estereliminierung	[100]
TiO <sub>2</sub>	Tetrabutyltitanat	<i>n</i> -Butanol	sphärisch	Ethereliminierung	[101]
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Benzylalkohol oder <i>n</i> -Butanol	sphärisch, länglich	–	[102, 103]
TiO <sub>2</sub> (Rutil oder Anatas)	TiCl <sub>4</sub>	Aceton und andere Ketone	sphärisch oder Stäbchen	Aldolkondensation	[104, 105]
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VO(OiPr) <sub>3</sub>	Benzylalkohol	–	–	[106]
VO <sub>1.52</sub> (OH) <sub>0.77</sub>	VOCl <sub>3</sub>	Benzylalkohol	Ellipsoide	–	[107]
WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	WCl <sub>6</sub>	Benzylalkohol	Plättchen	–	[107]
W <sub>18</sub> O <sub>49</sub>	WCl <sub>6</sub>	Ethanol	Stäbchen	–	[108]
W <sub>18</sub> O <sub>49</sub>	W(OiPr) <sub>6</sub>	Benzylalkohol	Drähte	–	[109]
WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	WCl <sub>6</sub>	4- <i>tert</i> -Butylbenzylalkohol	Plättchen	–	[110]
ZnO	Zn(OCe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Aceton	sphärisch	Aldolreaktionen	[61]
ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	Ethanol	sphärisch	Estereliminierung	[111]
ZnO	[Zn(acac) <sub>2</sub> ]	1,4-Butandiol	sphärisch	–	[73]
ZnO	[Zn(acac) <sub>2</sub> ] <sub>x</sub> ·H <sub>2</sub> O	Benzylamin	–	C-C-Bindungsbruch	[76]
ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub>	Benzylalkohol	Stäbchen und Drähte	Estereliminierung	[72, 112]
ZnO	[Zn(acac) <sub>2</sub> ] <sub>x</sub> ·H <sub>2</sub> O	Acetonitril	sphärisch und hexagonale Mesokristalle	–	[83]
ZnO	[Zn(acac) <sub>2</sub> ] <sub>x</sub> ·H <sub>2</sub> O	Benzylalkohol	–	–	[72]
ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	1-Pentanol, <i>m</i> -Xylol und <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	sphärisch	Estereliminierung	[113]
ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub>	verschiedene Alkohole, Glycole, <i>n</i> -Alkane und Arene	verschiedene Aspektverhältnisse	–	[114]
ZnO	[Zn(acac) <sub>2</sub> ]	Dibenzylether	–	–	[115]
ZnO	Zinkmetall	aliphatische Alkohole	sphärisch oder Nanostäbchen	–	[116]
ZrO <sub>2</sub>	Zr(OiPr) <sub>4</sub> ·HOiPr	Glycole oder Toluol	–	–	[62, 117]
ZrO <sub>2</sub>	Zr(OiPr) <sub>4</sub> ·HOiPr	Benzylalkohol	sphärisch	Ethereliminierung	[49, 50]

[a] acac = Acetylacetonat.

totrotz wurden sie in die Tabellen aufgenommen, weil ansonsten kein zusätzliches Wasser ins Reaktionsgemisch eingetragen wurde.

Ein genauer Blick auf die Vorstufen und Lösungsmittel, die in den Tabellen aufgeführt sind, zeigt deutlich, dass die meisten Synthesewege nicht allgemein einsetzbar, sondern auf einige wenige Oxide beschränkt sind. Das Lösungsmittel Benzylalkohol bildet eine Ausnahme, da es mit vielen Metalloxid-Vorstufen wie Metallalkoxiden, -halogeniden, -acetylacetonaten oder -acetaten reagiert und somit den Zugang zu über 35 verschiedenen Metalloxid-Nanopartikeln und -Nanohybridstrukturen eröffnet. Alleine schon die Reaktionen von Metallalkoxiden in Benzylalkohol führen zu einer großen Auswahl an Metalloxiden wie V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>[106]</sup> Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>[106]</sup> Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>[80]</sup> HfO<sub>2</sub>,<sup>[80]</sup> SnO<sub>2</sub>,<sup>[82]</sup> In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>[82]</sup> CeO<sub>2</sub>,<sup>[34, 35]</sup> ZrO<sub>2</sub>,<sup>[49, 50]</sup> NaNbO<sub>3</sub>,<sup>[33]</sup> NaTaO<sub>3</sub>,<sup>[33]</sup> BaTiO<sub>3</sub>,<sup>[72, 120, 121]</sup> LiNbO<sub>3</sub>,<sup>[120]</sup> BaZrO<sub>3</sub>,<sup>[120]</sup> SrTiO<sub>3</sub>,<sup>[121]</sup> und (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>.<sup>[121]</sup>

Zusätzlich zu Lösungsmitteln, die Sauerstoffatome enthalten, können bei der Umwandlung von Metallacetylacetonaten in binäre und ternäre Metalloxide auch Amine (speziell Benzylamin) und Nitrile als Lösungsmittel verwendet werden.<sup>[76, 83, 131]</sup> Dieser Weg ist vor allem aus ökonomischer Sicht vorteilhaft, da Acetylacetonate billiger sind als Metallalkoxide. Dies gilt hauptsächlich für Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen (I und II), deren Alkoxide im Allgemeinen sehr teuer und nicht immer kommerziell erhältlich sind.

Durch die Kombination der zahlreichen Metalloxidvorstufen und organischen Lösungsmittel sind eine ganze Reihe von Reaktionssystemen denkbar. Berücksichtigt man die Tatsache, dass sowohl die Vorstufe der Metalloxide als auch das Lösungsmittel einen starken Einfluss auf die Größe und Form der Nanokristalle haben, sollten sich die morphologischen Charakteristika der Produkte durch Variation der Ausgangsverbindungen gezielt verändern lassen. Hier sei exemplarisch auf Indiumoxid verwiesen, da in diesem Fall eine große Bandbreite an Vorstufen und Lösungsmitteln verwendet wurde, um Nanopartikel mit verschiedenen Größen und Formen zu erhalten.<sup>[34]</sup> Man sollte jedoch berücksichtigen, dass es bisher noch nicht möglich ist, alleine anhand der Zusammensetzung des Reaktionssystems Voraussagen bezüglich der Partikelmorphologie zu treffen.

Ein weiterer wichtiger Vorteil der nichtwässrigen Sol-Gel-Prozesse gegenüber wässrigen Systemen ist der Zugang zu ternären und Multimetalloxid-Nanopartikeln (Tabelle 3). Die unterschiedliche Reaktivität der Metalloxidvorstufen gegenüber bestimmten Lösungsmitteln erschwert die Synthese von phasenreinen Multimetalloxiden. Dieses Problem ist in wässrigen Systemen besonders ausgeprägt; dagegen ist es einfacher, die Reaktivität der einzelnen Vorstufen in nichtwässrigen Medien aufeinander abzustimmen. So erwies sich die Verwendung chemisch verschiedener Vorstufen als elegante Herstellungsmethode für phasenreine Multimetalloxide mit komplexen Zusammensetzungen. Beispiele hierfür



**Tabelle 3:** Ternäre und Multimetalloxid-Nanopartikel, die über nichtwässrige tensidfreie Sol-Gel-Reaktionen synthetisiert wurden.

Metalloxid	Vorstufe	Lösungsmittel	Form	Reaktionsmechanismus	Lit.
BaSnO <sub>3</sub>	Ba + Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	2-Butanon	sphärisch	–	[33]
BaTiO <sub>3</sub>	Ba(OiPr) <sub>2</sub> + Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Aceton	sphärisch	Aldolreaktionen	[118]
BaTiO <sub>3</sub>	Ba + Ti(OiPr) <sub>4</sub>	2-Propanol + Benzol	–	–	[119]
BaTiO <sub>3</sub>	Ba + Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	C-C-Verknüpfung	[72, 120, 121]
BaTiO <sub>3</sub>	Ba + Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Acetophenon	sphärisch	Aldolreaktionen	[122]
BaTiO <sub>3</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O + Ti(OiPr) <sub>4</sub>	2-Methoxyethanol + Ethanol	sphärisch	–	[123]
BaZrO <sub>3</sub>	Ba(OiPr) <sub>2</sub> + Zr(OiPr) <sub>4</sub> ·HOiPr	Aceton	–	–	[118]
BaZrO <sub>3</sub>	Ba + Zr(OiPr) <sub>4</sub> ·HOiPr	Benzylalkohol	länglich	–	[120]
(Ba,Sr)TiO <sub>3</sub>	Ba + Sr + Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	–	[121]
CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ca(OAc) <sub>2</sub> + Nb(OEt) <sub>5</sub>	1,4-Butandiol	–	–	[63]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co(OAc) <sub>2</sub> + Fe(OAc) <sub>3</sub>	Diethylenglycol	sphärisch	–	[124]
CrNbO <sub>4</sub>	[Cr(acac) <sub>3</sub> ] + Nb(OnBu) <sub>5</sub>	1,4-Butandiol	–	–	[63]
FeNbO <sub>3</sub>	[Fe(acac) <sub>3</sub> ] + Nb(OnBu) <sub>5</sub>	1,4-Butandiol	–	–	[63]
InNbO <sub>4</sub>	[In(acac) <sub>3</sub> ] + NbCl <sub>5</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	Ethereliminierung	[125, 126]
Indiumzinnoxid	[In(acac) <sub>3</sub> ] + Sn(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	–	[127, 128]
La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba)	verschiedene	Benzylalkohol oder Acetophenon	–	–	[129]
LiNbO <sub>3</sub>	LiOAc + Nb(OnBu) <sub>5</sub>	1,4-Butandiol	–	–	[63]
LiNbO <sub>3</sub>	Li + Nb(OEt) <sub>5</sub>	Benzylalkohol	–	–	[120]
MnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	[Mn(acac) <sub>3</sub> ] + NbCl <sub>5</sub>	Benzylalkohol	–	–	[126]
NaNbO <sub>3</sub>	Na + Nb(OEt) <sub>5</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	–	[33]
NaTaO <sub>3</sub>	NaOEt + Ta(OEt) <sub>5</sub>	Benzylalkohol	–	–	[33]
PbTiO <sub>3</sub> , Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> oder PbZrO <sub>3</sub>	[Pb(acac) <sub>2</sub> ] + Ti(OiPr) <sub>4</sub> und/oder Zr(OiPr) <sub>4</sub> ·HOiPr	2-Butanon	sphärisch	–	[130]
SE <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub> <sup>[a]</sup>	SE(OAc) <sub>3</sub> + Nb(OEt) <sub>5</sub>	1,4-Butandiol	–	–	[63]
SrTiO <sub>3</sub>	Sr + Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	–	[121]
SrTiO <sub>3</sub>	Sr(OiPr) <sub>2</sub> + Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Aceton	–	–	[118]
YNbO <sub>4</sub>	[Y(acac) <sub>3</sub> ]·xH <sub>2</sub> O + NbCl <sub>5</sub>	Benzylalkohol	sphärisch	–	[126]
ZnM <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M = Cr, Fe, Co, Mn)	Zn(OAc) <sub>2</sub> + [M(acac) <sub>3</sub> ]	1,4-Butandiol	sphärisch	–	[73]
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[Zn(acac) <sub>2</sub> ]·xH <sub>2</sub> O + [Ga(acac) <sub>3</sub> ]	Benzylamin	sphärisch	–	[131]
ZnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Zn(OAc) <sub>2</sub> + Nb(OnBu) <sub>5</sub>	1,4-Butandiol	–	–	[63]
Zr <sub>6</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>17</sub>	[Zr(acac) <sub>4</sub> ] + Nb(OnBu) <sub>5</sub>	1,4-Butandiol	sphärisch	–	[63]

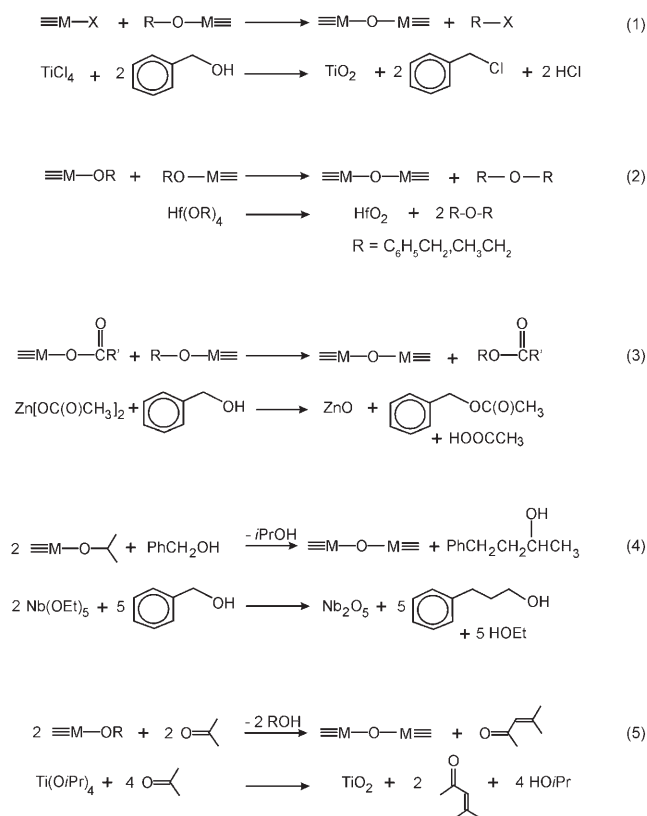
[a] SE = Seltenerdmetall.

sind die Synthese von Indiumzinnoxid-Nanopartikeln aus Indiumacetylacetonat und Zinn-*tert*-butoxid in Benzylalkohol,<sup>[127]</sup> InNbO<sub>4</sub>, MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, YNbO<sub>4</sub> aus den jeweiligen Metallacetylacetonaten und NbCl<sub>5</sub> in Benzylalkohol,<sup>[126]</sup> CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> aus Calciumacetat und Niobethoxid in 1,4-Butandiol<sup>[63]</sup> oder ZnM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Cr, Fe, Co, Mn) aus Zinkacetat und den entsprechenden Metallacetylacetonaten in 1,4-Butandiol.<sup>[73]</sup> Nichtwässrige Reaktionsbedingungen scheinen auch für das Dotieren von binären Metalloxid-Nanopartikeln besonders geeignet zu sein, was anhand mehrerer Beispiele in Tabelle 4 ersichtlich wird.

Obwohl zahlreiche Methoden für die nichtwässrige Synthese von Metalloxid-Nanopartikeln beschrieben wurden (Tabelle 2–4), kann der Kondensationsschritt, d.h. die Bildung der grundlegenden Metall-Sauerstoff-Metall-Struktureinheit, auf nur fünf verschiedene Reaktionen zurückgeführt werden (Schema 1):<sup>[32, 81]</sup> Halogenalkaneliminierung (Reaktion 1), Ethereliminierung (Reaktion 2), Ester- oder Amideliminierung (Reaktion 3), C-C-Verknüpfung zwischen Benzylalkohol und Alkoxiden (Reaktion 4) und Aldol/Ketimin-Kondensation (Reaktion 5). Es soll abermals hervorgehoben werden, dass sich tensidfreie Wege – wegen der geringen Zahl

**Tabelle 4:** Dotierte Metalloxid-Nanopartikel, die über nichtwässrige tensidfreie Sol-Gel-Reaktionen synthetisiert wurden.

Metalloxid	Vorstufen	Lösungsmittel	Form	Reaktionsmechanismus	Lit.
Fe-dotiertes TiO <sub>2</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub> + Fe(OAc) <sub>2</sub>	Ethanol und Essigsäure	sphärisch	Estereliminierung	[132]
Co-dotiertes ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Ethanol	verschiedene	–	[133]
Co- und Mn-dotiertes ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub> + Co(OAc) <sub>2</sub>	Benzylalkohol oder	Nanostäbchen	–	[112]
Mn-dotiertes ZrO <sub>2</sub>	Zn(OAc) <sub>2</sub> + Mangan(II)-oleat Zr(OiPr) <sub>4</sub> ·HOiPr + [Mn(acac) <sub>3</sub> ] oder Mn(OAc) <sub>2</sub>	Benzylalkohol + Anisol	und -drähte sphärisch	–	[134]



**Schema 1.** Kondensationsschritte in nichtwässrigen Sol-Gel-Prozessen mit Beispielen: 1) Halogenalkaneliminierung, 2) Ethereliminierung, 3) Estereliminierung, 4) C-C-Verknüpfung zwischen Benzylalkohol und Alkoxiden, 5) Aldolkondensation.

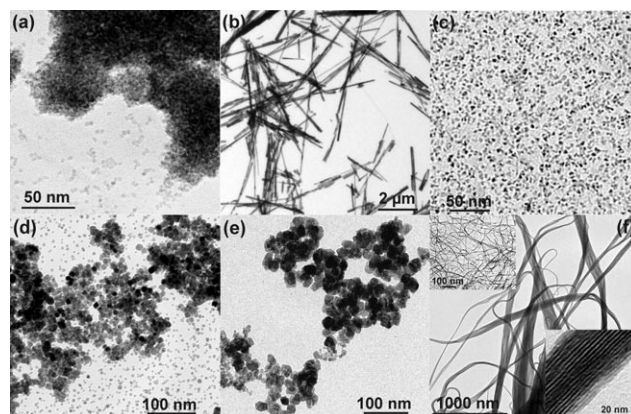
an Komponenten in der Reaktionsmischung – hervorragend für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen durch Analyse der organischen Nebenprodukte eignen.<sup>[36]</sup> Genau dieselben Mechanismen wurden später für analoge Reaktionen in Gegenwart von Tensiden bestätigt.<sup>[2]</sup>

Reaktion 1 zeigt die Halogenalkaneliminierung, also die Kondensation eines Metallhalogenids mit einem Metallalkoxid (das durch die Reaktion eines Metallhalogenids mit einem Alkohol gebildet wird) unter Abspaltung eines Halogenalkans. Als Beispiel für diesen Kondensationsmechanismus wird die Reaktion zwischen Titantetrachlorid und Benzylalkohol aufgeführt, die zu Anatas-Nanopartikeln führt.<sup>[32,135]</sup> Bei der Ethereliminierung (Reaktion 2) entsteht eine M-O-M-Bindung durch die Kondensation zweier Metallalkoxide unter Eliminierung eines organischen Ethers, wie anhand der Bildung von Hafniumoxid-Nanopartikeln dargestellt ist.<sup>[80]</sup> Ein Ester kann bei der Reaktion zwischen einem Metallcarboxylat und einem Metallalkoxid oder zwischen einem Metallcarboxylat und einem Alkohol eliminiert werden (Reaktion 3). Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion zwischen Zinkacetat und Benzylalkohol bei der Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln.<sup>[72,112]</sup>

Halogenalkan-, Ether- und Estereliminierung sind die häufigsten Reaktionswege. Wegen der hervorragenden katalytischen Aktivität der Metallzentren in den Metalloxidvorstufen können aber auch komplexere organische Reaktionen,

wie die C-C-Verknüpfung zwischen Alkoxygruppen, gefunden werden (Reaktion 4). Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Bildung von BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikeln aus Bariummetall und Ti(OiPr)<sub>4</sub> in Benzylalkohol.<sup>[121]</sup> Während im Fall von BaTiO<sub>3</sub> für die C-C-Verknüpfung eine Base erforderlich ist,<sup>[32,135]</sup> können Übergangsmetalle mit hoher Lewis-Acidität, wie Nb, Y und Ce, diese Guerbet-Reaktion direkt katalysieren.<sup>[32,35,136]</sup> Wenn Ketone als Lösungsmittel verwendet werden, zieht die formale Freisetzung des Sauerstoffatoms meist eine Aldolkondensation nach sich, wobei zwei Carbonylgruppen miteinander unter Wassereliminierung reagieren (Reaktion 5). Dabei fungieren die Wassermoleküle als Sauerstoffquelle für das Metalloxid. Beispiele sind die Bildung von ZnO,<sup>[61]</sup> BaTiO<sub>3</sub><sup>[118]</sup> und TiO<sub>2</sub><sup>[96,137]</sup> in Aceton. Detaillierte Informationen zu den chemischen Bildungsmechanismen der Metalloxide sind an anderer Stelle zu finden.<sup>[32,138,139]</sup>

Abbildung 1 zeigt eine kleine Auswahl von Metalloxid-Nanopartikeln, die in Benzylalkohol synthetisiert wurden. Bereits auf den ersten Blick erkennt man, dass die Kristal-

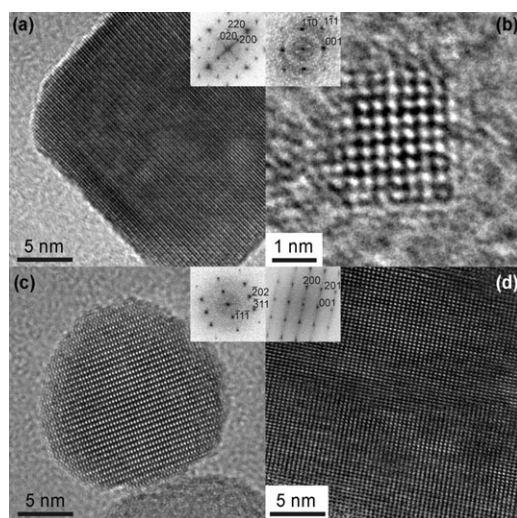


**Abbildung 1.** TEM-Aufnahmen von Nanopartikeln: a) ZrO<sub>2</sub>, b) ZnO:Co, c) BaTiO<sub>3</sub>, d) ITO, e) InNbO<sub>4</sub>, f) W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> [Einschübe: ein Bündel (unten rechts) und einzelne Nanodrähte (oben links)]

litformen von Kugeln (ZrO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> und Indiumzinnoxid (ITO) in Abbildung 1 a, c bzw. d) über Fasern (ZnO:Co in Abbildung 1 b) bis zu drahtartigen Strukturen (W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> in Abbildung 1 f) reichen und einen Größenbereich von einem Nanometer bis hin zu Mikrometern abdecken. Innerhalb eines bestimmten Reaktionssystems sind die erhaltenen Nanopartikel meist sehr einheitlich (vgl. BaTiO<sub>3</sub>-Nanopartikel), was jedoch für die Größe und Form der InNbO<sub>4</sub>-Nanopartikel in Abbildung 1 e nur bedingt zutrifft. Die W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>-Nanodrähte in Abbildung 1 f zeigen bereits die Möglichkeit auf, anisotrope Kristallite ohne Tensidzusatz zu erhalten. Andere Beispiele hierfür sind Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[106]</sup> und WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O-Nanoplättchen<sup>[107]</sup> sowie ZnO<sup>[112]</sup> und La(OH)<sub>3</sub>-Nanostäbchen.<sup>[84]</sup> Erste Ergebnisse machen deutlich, dass das anisotrope Kristallitwachstum häufig von den organischen Spezies induziert wird, die während der Reaktion in situ gebildet wird.<sup>[32,42,43]</sup> Deshalb ist die Untersuchung der in diesen Reaktionen auftretenden organischen Spezies die Grundvoraussetzung für ein vollständiges Verständnis des Bildungsmechanismus der Nanopartikel.<sup>[36]</sup>

Studien mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) zeigten, dass trotz der im Allgemeinen moderaten Reaktionstemperaturen meist direkt sehr kristalline Nanopartikel erhalten werden. Abbildung 2 zeigt ausge-

nachse eines orthorhombischen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Nanoplättchens.<sup>[106]</sup> Auch in diesem Fall ist die kristalline Ordnung bemerkenswert, da entsprechende ausgedehnte Festkörper mit orthorhombischer Struktur häufig zahlreiche Fehlstellen aufweisen.



**Abbildung 2.** HRTEM-Aufnahmen von a) einem Ausschnitt eines  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Nanowürfels, b) einem 2 nm großen  $\text{Sn}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanopartikel, c) einem 16 nm großen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel und d) einem Ausschnitt eines  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Nanoplättchens. Einschübe zeigen die zugehörigen Powerspektren.

wählte HRTEM-Aufnahmen kombiniert mit ihren jeweiligen Powerspektren. In Abbildung 2a wird ein Teil eines 20 nm großen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Nanowürfels mit abgerundeten Ecken dargestellt, der dem Powerspektrum im Einschub zufolge einkristallin ist.<sup>[82]</sup> Ähnlich hoch kristalline Partikel mit viel kleinerer Kristallitgröße wurden auch über die Benzylalkohol-Route erhalten, z.B. die bis zu 2 nm kleinen, perfekt kristallinen  $\text{Sn}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_x$ -Nanowürfel in Abbildung 2b.<sup>[140]</sup> Bei größeren Kristalliten, wie den Magnetit-Partikeln in Abbildung 2c,<sup>[48]</sup> dehnt sich die einkristalline Ordnung über den ganzen Partikel bis hin zur Ecke aus, was zu scharfen Reflexen im Powerspektrum führt. Abbildung 2d zeigt die [010]-Zone-

### 3. Organisch-anorganische Hybridnanostrukturen auf Metalloxidbasis

Nichtwässrige Sol-Gel-Reaktionen sind nicht nur für die Herstellung rein anorganischer Nanopartikel geeignet, sondern auch für organisch-anorganische Hybridnanostrukturen. Solche Materialien setzen sich aus räumlich definierten Domänen der organischen und anorganischen Komponente zusammen.<sup>[141]</sup> Diese Kombination verleiht den Strukturen viele nützliche physikalische Eigenschaften für mögliche Anwendungen, wobei nicht nur die einzelnen Bereiche selbst, sondern auch die Grenzfläche zwischen der anorganischen und der organischen Phase eine Rolle spielt.<sup>[142]</sup> Die Bandbreite der intercalierten anorganischen Spezies oder der Nanobausteine reicht von Übergangsmetall-Oxoclustern über Polyoxyometallate bis hin zu Nanopartikeln.<sup>[143–145]</sup>

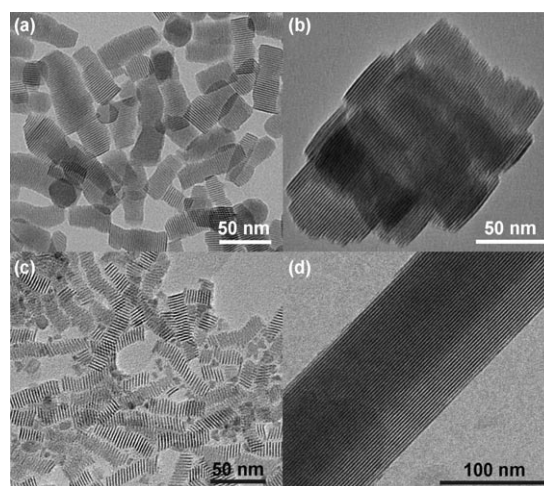
Zur Bildung von organisch-anorganischen Hybridnanostrukturen in tensidfreien nichtwässrigen Reaktionen wurden bisher nur wenige Systeme beschrieben. Auch hier spielt die Benzylalkohol-Route eine herausragende Rolle, denn sie eröffnet den Zugang zu einer Vielzahl an Hybridnanostrukturen auf Oxidbasis (Tabelle 5).<sup>[151]</sup> Ein Charakteristikum dieser Prozesse ist die Tatsache, dass hoch geordnete Hybridnanostrukturen in einem Schritt gebildet werden. Dafür ist entweder eine von Beginn an vorhandene organische Komponente (beispielsweise das Lösungsmittel) oder ein organisches Reaktionsprodukt maßgeblich; diese Spezies bindet fest und irreversibel an die wachsende anorganische Komponente und erfüllt mehrere Funktionen: 1) Das spezifische Bedecken bestimmter Kristallflächen schränkt das Wachstum des anorganischen Materials ein und führt zur Bildung von anisotropen Formen (z.B. Schichten); 2) die organische Spezies wirkt stabilisierend und verhindert die Agglomeration der anorganischen Nanokristalle; 3) die organische Spezies führt zu einer Phasentrennung vom flüssigen Reaktionsmedium

**Tabelle 5:** Geordnete organisch-anorganische Hybridnanostrukturen auf Metalloxidbasis.

Metalloxid	Vorstufe	Lösungsmittel	Struktur	Reaktionsmechanismus	Lit.
$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}(\text{O}i\text{Pr})_3$	Benzylalkohol	lamellar	C-C-Verknüpfung	[136]
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}(\text{O}i\text{Pr})_3$	Benzylalkohol	lamellar	C-C-Verknüpfung	[146]
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}(\text{O}i\text{Pr})_3$	Benzylalkohol	lamellar	C-C-Verknüpfung	[146]
$\text{Er}_2\text{O}_3$	$\text{Er}(\text{O}i\text{Pr})_3$	Benzylalkohol	lamellar	–	[147]
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}(\text{O}i\text{Pr})_3$	Benzylalkohol	lamellar	C-C-Verknüpfung	[146]
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}(\text{O}i\text{Pr})_3$	4-Biphenylmethanol	lamellar	–	[148]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}(\text{O}i\text{Pr})_3$	4-Biphenylmethanol	lamellar	–	[148]
$\text{TiO}_2$	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	Benzylamin	Stapel aus Nanoplättchen	N-C-Verknüpfung	[149]
$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$	$\text{W}(\text{O}i\text{Pr})_6$	Benzylalkohol	Nanodrahtbündel	–	[109]
$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$	$\text{WCl}_6$ + Deferoxamin	Benzylalkohol	Nanodrahtbündel	–	[150]
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{WCl}_6$	4-tert-Butylbenzylalkohol	Stapel aus Nanoplättchen	–	[110]
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{WCl}_6$	Benzylalkohol + 4-tert-Butylcatechol	Stapel aus Nanoplättchen	–	[110]



und ordnet die anorganischen Nanokristalle, beispielsweise über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, in Überstrukturen an, wobei sich ein stabiles Hybridmaterial bildet. Es ist erstaunlich, dass einfache Reaktionssysteme, die nur aus Metallalkoxiden und Benzylalkohol (oder dessen Derivaten, wie 4-Biphenylmethanol oder 4-*tert*-Butylbenzylalkohol) bestehen, solche komplexen und hoch geordneten lamellaren Strukturen ergeben. Trotzdem unterliegen der Bildung dieser Hybridnanostrukturen ziemlich komplizierte Reaktionsmechanismen. Im Fall der Seltenerdmetall(SE)-Oxide sind die Hybridnanostrukturen aus sehr dünnen, kristallinen Oxidschichten der allgemeinen Formel  $SE_2O_3$  aufgebaut, die gleichmäßig durch organische Schichten aus intercalierten Benzoat-<sup>[136,146]</sup> oder Biphenolatmolekülen<sup>[148]</sup> voneinander getrennt sind. Die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzoesäure wird an der Oberfläche des wachsenden Nanoclusters katalysiert. Dieser Prozess könnte das Partikelwachstum stark einschränken und die Bildung sehr regelmäßiger und außergewöhnlich dünner (0.6 nm) Oxidschichten erklären. Interessanterweise zeigen alle derartigen Seltenerdmetall-Materialien, die in Benzylalkohol hergestellt wurden, gemeinsame Strukturmerkmale wie ähnliche Abstände zwischen den Schichten (ca. 1.8 nm, Abbildung 3 a und b). TEM-Aufnahmen der Hybridnanostrukturen, die in 4-Biphenylmethanol synthetisiert wurden, sind in Abbildung 3 c und d dargestellt. Ähnlich zu den in Benzylalkohol erhaltenen Produkten zeigen auch diese eine lamellare Struktur. Der Abstand zwischen den Schichten erhöht sich jedoch von 1.8 auf 2.6 nm, da die größeren Biphenolatmoleküle intercaliert sind. Auch die Morphologie unterscheidet sich beachtlich: Einerseits ist die Ausdehnung der Gadoliniumoxidschichten geringer als bei den in Benzylalkohol synthetisierten (Abbildung 3 c). Andererseits dehnen sich die Neodymoxidblättchen über eine größere Fläche aus, wodurch sich einige Mikrometer lange Nanodrähte mit Längsstreifen ausbilden (Abbildung 3 d). Weiterhin ist die Herstellung von Wolframoxid-Nanostrukturen in Benzylalkohol interessant in Hinblick auf die Bildung von organisch-anorganischen Hy-

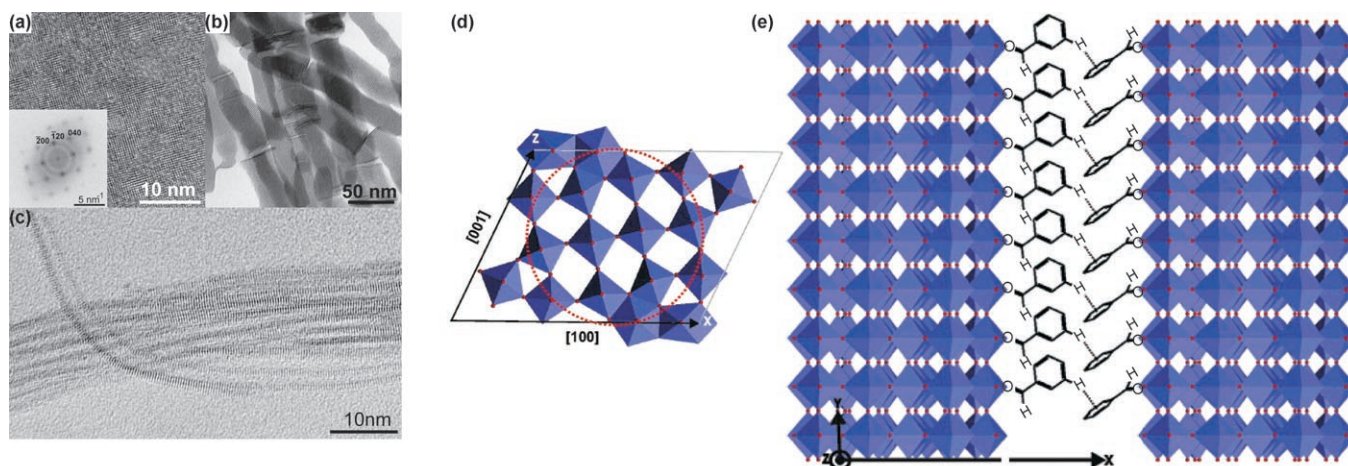


**Abbildung 3.** TEM-Aufnahmen von a) Samariumoxid- und b) Neodymoxid-Benzoat-Hybridnanostrukturen sowie c) Gadoliniumoxid- und d) Neodymoxid-Biphenolat-Hybridnanostrukturen.

briden. Diese Experimente werden im folgenden Abschnitt detailliert betrachtet.

#### 4. Eine Fallstudie: Wolframoxid-Nanostrukturen

Die morphologischen Eigenschaften von Wolframoxid-Nanostrukturen variieren stark bei Veränderungen der Synthesebedingungen. Dadurch sind sie ein ideales Modellsystem für Studien zum Einfluss der Vorstufe, des Lösungsmittels und der Additive auf das Produkt. Wird Wolframschmelze in wasserfreiem Benzylalkohol umgesetzt, so erhält man rein anorganische Wolframoxid-Plättchen mit 30–100 nm Seitenlänge.<sup>[107,150]</sup> Elektronenbeugungsexperimente deuten an, dass die einzelnen Plättchen einkristallin sind. Die HRTEM-Aufnahme in Abbildung 4 a beweist hingegen, dass jedes Plätt-



**Abbildung 4.** HRTEM-Aufnahmen von a) einem Teil eines Wolframoxid-Plättchens mit dem zugehörigen Powerspektrum. Wolframoxid-Hybridnanostrukturen, die in Gegenwart von b) 4-*tert*-Butylcatechol und c) Deferoxaminmesylat als Liganden synthetisiert wurden. Schematische Darstellungen d) des Querschnitts eines 1.3 nm Nanodrahts innerhalb einer  $W_{18}O_{49}$ -Elementarzelle, der entlang der [010]-Richtung orientiert ist, und e) des vorgeschlagenen Modells für die Hybridnanostruktur. Die Bildteile (a), (c), (d) und (e) wurden mit Genehmigung der American Chemical Society aus Lit. [150] entnommen.

chen aus einer Vielzahl von Kristalliten besteht, die nur einige Nanometer groß sind.<sup>[150]</sup> Die innere Struktur wird durch die leicht versetzte Orientierung der Kristallite zueinander sichtbar, die zu Fehlern im Kristall führt. Die diffusen Reflexe im Powerspektrum weisen ebenfalls auf diese Defekte hin. In dieser Reaktion wird trotz der einfachen Zusammensetzung der Ausgangslösung (Vorstufe und Lösungsmittel) eine relativ komplexe Kristallstruktur erhalten, was die Frage nach dem zugrundeliegenden Kristallisationsvorgang aufwirft. Die Morphologie und vor allem die Übergitter-Anordnung kann durch den Zusatz einer geringen Menge von Liganden, beispielsweise 4-*tert*-Butylcatechol, verändert werden. Diese Moleküle können die einzelnen Nanoplättchen zu stäbchenförmigen Stapeln anordnen (Abbildung 4b),<sup>[110]</sup> wodurch sich eine hoch geordnete organisch-anorganische Hybridstruktur ergibt (denjenigen mit Seltenerdmetallen sehr ähnlich). Derartig codierte Nanopartikel können in Analogie zur Polymerwissenschaft als „Monomere“ für die „Polymerisation“ zu geordneten ein-, zwei- oder dreidimensionalen anorganischen Mesostrukturen betrachtet werden.<sup>[152]</sup> Mit Deferoxaminmesylat als Additiv erhält man im selben Reaktionssystem lange  $W_{18}O_{49}$ -Nanodrähte mit einem einheitlichen Durchmesser von ca. 1.3 nm und einem Aspektverhältnis über 500, die sich zu Bündeln zusammenlagern (Abbildung 4c). Ähnliche Nanodrähte wurden auch ohne Zusatz von Liganden erhalten, wobei jedoch Wolframisopropoxid anstelle von Wolframchlorid verwendet wurde.<sup>[109]</sup> Die einzelnen Bündel werden über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Benzaldehydmolekülen zusammengehalten, die bei der Oxidation von Benzylalkohol entstehen und an der Oberfläche adsorbieren.<sup>[150]</sup> Die Bindung zum Wolframoxid ist dabei jedoch um einiges schwächer als die Bindung zwischen den Carboxylatmolekülen und den Seltenerdmetalloxiden in Abschnitt 3. Abbildung 4d und e zeigen Strukturmodelle für die Wolframoxidanodrähte und ihre Anordnung in der Hybridnanostruktur.

Diese Beispiele verdeutlichen die typischen Eigenschaften der Benzylalkohol-Route. Auf der einen Seite sind die Reaktionen innerhalb eines Systems sehr robust, sodass bei der Verwendung derselben Vorstufen und Lösungsmittel reproduzierbar die gleichen homogenen Produkte erhalten werden. Andererseits hängt die Morphologie des Produkts stark von der Vorstufe und dem Lösungsmittel ab. Metalloxide mit derselben Zusammensetzung und Kristallstruktur, die ausgehend von verschiedenen Vorstufen und/oder in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten wurden, sind im Allgemeinen durch unterschiedliche Kristallitgrößen und -formen charakterisiert. Auf diesem Weg lässt sich zwar die Partikelmorphologie variieren, die Synthesewege werden dadurch aber auch unvorhersagbar. Einerseits hat zwar Benzylalkohol eine herausragende Stellung bei der Herstellung von Metalloxid-Nanopartikeln mit sehr unterschiedlichen Kristallitgrößen und -formen inne, andererseits ist das systematische Screening von potenziellen Reaktionssystemen gegenwärtig noch der einzige Weg, um eine geeignete Synthesevorschrift zu finden. Ähnlich wie bei tensidunterstützten Methoden muss der Zusammenhang zwischen einem speziellen Reaktionssystem und der Morphologie der synthetisierten Partikel nach wie vor geklärt werden. Ebenfalls ist

unklar, warum sich in einigen Fällen rein anorganische Nanopartikel bilden und in anderen Beispielen organisch-anorganische Hybridstrukturen entstehen. Das größte Hindernis auf dem Weg zum vollständigen Verständnis der Metalloxid-Nanopartikelbildung auf molekularer Ebene ist die Tatsache, dass es nicht ausreicht, ausschließlich diejenigen Komponenten zu betrachten, die von Anfang an in der Reaktionslösung vorhanden sind. Im Gegenteil ist es absolut entscheidend, jede organische Spezies, die sich während der Reaktion bildet, zu charakterisieren und deren mögliche Wechselwirkungen mit den wachsenden anorganischen Clustern zu analysieren. Wie die verschiedenen Wolframoxid-Nanostrukturen in Abbildung 4 veranschaulichen, kann bereits eine geringe Menge an niedermolekularen Liganden die morphologischen Charakteristika und das Anordnungsverhalten stark beeinflussen. Diese Beobachtung trifft mit Sicherheit sowohl auf anfangs vorhandene wie auch in situ gebildete koordinierende Spezies zu.

## 5. Metalloxide und ihre Anwendungen: Perspektiven

Die gute Zugänglichkeit der Oberfläche von Metalloxid-Nanopartikeln, die durch tensidfreie Reaktionen erhalten wurden, sollte speziell von Vorteil für Anwendungen wie (Photo)Katalyse und Gassensor-Technologien sein. Mehrere Studien zeigten einen starken Einfluss der an der Oberfläche adsorbierten Tenside auf die photokatalytische Aktivität von Titanoxid-Nanopartikeln.<sup>[153–155]</sup> Vor allem Tenside wie Natriumdodecylsulfat, die mit den Schadstoffen um die freien Oberflächenplätze konkurrieren, vermindern die Aktivität von Titanoxid beträchtlich.<sup>[153]</sup> Umgekehrt zeigten Metalloxid-Nanopartikel, die in tensidfreien Reaktionsmedien synthetisiert wurden, ausgezeichnete photokatalytische Eigenschaften. Titanoxid-Nanopartikel, die aus  $TiCl_4$  und Benzylalkohol hergestellt wurden, weisen eine höhere Aktivität für den Phenolabbau auf als der Standardphotokatalysator Degussa P25.<sup>[94]</sup> Das Erhitzen auf 400 °C maximiert die photokatalytische Aktivität durch das Entfernen von organischen Resten, die Temperatur ist aber noch niedrig genug, um das Kristallwachstum gering zu halten. Zum Vergleich zersetzt sich Trioctylphosphinoxid, das häufig als Tensid Verwendung findet, erst bei 425 °C.<sup>[156]</sup> Titanoxid-Nanopartikel, die aus Alkoxiden in verschiedenen Alkoholen hergestellt wurden, erzielten auch eine besonders hohe photokatalytische Aktivität bei der vollständigen Zersetzung von Essigsäure in wässrigen Lösungen.<sup>[65,89]</sup> Im Zuge der intensiven Suche nach Photokatalysatoren für den sichtbaren Spektralbereich wurden kürzlich  $InNbO_4$ -Nanopartikel mit ca. 30 nm Durchmesser in Benzylalkohol hergestellt.<sup>[125]</sup> Ihre Aktivität bei der Zersetzung von Rhodamin B in wässriger Lösung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht übertraf die Aktivitäten des Standardphotokatalysators P25 und von makroskopischem  $InNbO_4$ , das über eine herkömmliche Hochtemperaturmethode synthetisiert wurde.

Aus Vanadiumisopropoxid und Benzylalkohol hergestelltes  $V_2O_3$  ist ein guter Katalysator für die heterogenkatalysierte Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid.<sup>[157]</sup> Die Aktivität dieses Katalysators liegt in der besonderen

kristallinen Struktur begründet: Der Kern der Nanopartikel besteht aus katalytisch inaktivem  $V_2O_3$ , die Oberfläche hingegen ist komplexer aufgebaut und enthält Vanadiumzentren in den höheren Oxidationsstufen +IV und +V, die für ihre katalytische Aktivität in Partialoxidationen bekannt sind.

Widerstandssensoren, die aus Metalloxid-Halbleitern (metal oxide semiconductor, MOS) aufgebaut sind, repräsentieren wegen ihrer Einfachheit, ihrer niedrigen Kosten, ihrer geringen Größe und der Möglichkeit, sie in elektronische Geräte einzubauen, eine wichtige Klasse von Sensoren.<sup>[158]</sup> Die Anwendungsgebiete für MOS-Sensoren reichen von Industrie und Umweltschutz über Sicherheits- und Kraftfahrzeugtechnik bis hin zur Biomedizin. Bei der Verwendung in Gassensoren sind Tenside problematisch, da sie die Bildung des notwendigen guten Kontakts zwischen den Nanopartikeln der Mess-Schicht und der Elektrode erschweren. Überdies schränken sie die Langzeitstabilität des Sensors ein. Eine Hochtemperaturbehandlung des Sensors ist notwendig, um die organische Spezies zu entfernen und um die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern, was jedoch ebenfalls das Volumen der Mess-Schicht – und folglich die spezifische Oberfläche des Sensors – verringert. Dies liegt im thermischen Partikelwachstum und der Verdichtung des Films begründet. Folglich versprechen tensidfreie Reaktionswege signifikante Vorteile. In diesem Zusammenhang wurden kürzlich Gassensoren beschrieben, die durch direkte Abscheidung von in Benzylalkohol synthetisierten Nanopartikeln auf Aluminiumoxidsubstraten mit Goldkontakten und Platinheizelementen hergestellt wurden.<sup>[31]</sup>  $In_2O_3$ - und  $SnO_2$ -Nanopartikel sowie Nanopartikel aus Mischphasen zeigen eine gute Reaktion gegenüber reduzierenden oder oxidierenden Gasen.<sup>[82,140]</sup> Die gleichen  $In_2O_3$ -Nanopartikel sind nach Dotierung mit 1 Gew.-% Platin bereits bei Raumtemperatur einzigartig empfindlich für Sauerstoff.<sup>[159]</sup> Wolframoxid-Nanodrähte weisen ebenfalls eine hohe Empfindlichkeit für  $NO_2$  und  $NH_3$  auf.<sup>[109,160]</sup> Angesichts dieser vielversprechenden Ergebnisse scheinen tensidfreie Reaktionen aussichtsreiche Wege zu Anwendungen in der Katalyse und der Sensortechnik zu eröffnen.

Jegliche technologische Anwendung macht jedoch die Produktion dieser Nanopartikel in großen Mengen notwendig. Tensidfreie nichtwässrige Reaktionswege sind gewöhnlich robust, was gleichbedeutend damit ist, dass geringe Abweichungen in den Reaktionsbedingungen die strukturellen und morphologischen Eigenschaften nicht verändern. Folglich wird erwartet, dass sich diese Prozesse relativ problemlos in den großen Maßstab übertragen lassen. Bis jetzt wurde jedoch nur die Synthese von  $ZrO_2$ -Nanopartikeln in 20-g-Mengen über die Benzylalkohol-Route beschrieben,<sup>[50]</sup> was natürlich relativ unbedeutend ist im Vergleich zur Flammensynthese, durch die nanostrukturierte Materialien wie Industrieruß, Titanoxid, pyrogene Kieselsäure und Aluminiumoxid im Tonnenmaßstab pro Tag produziert werden.<sup>[161,162]</sup> Außerdem sind die Kosten für die Herstellung der entsprechenden Nanopartikel über die Benzylalkohol-Route ca. 5–10 mal höher als im Flammenprozess. Aus diesem Grund kann man erwarten, dass entweder nur komplexe Metalloxide (wie dotierte, ternäre und Multimetallloxide), die über Gasphasenprozesse nur schwer zugänglich sind, für diesen Synthe-

seweg infrage kommen, oder dann aber solche, für deren technologische Anwendungen in hochwertigen Produkten nur geringe Mengen benötigt werden. Andererseits stellen neue Entwicklungen, beispielsweise die Ausdehnung der Benzylalkohol-Route auf die Synthese von binären und ternären Metalloxiden unter Mikrowellenbestrahlung, schnelle und energieeffiziente Methoden dar,<sup>[72]</sup> die in Zukunft mit den Gasphasenprozessen konkurrieren könnten.

## 6. Schlussfolgerungen

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Synthesestrategien für Metalloxide beschrieben. Allen Anstrengungen zum Trotz fehlen aber noch allgemeingültige Konzepte oder grundlegende mechanistische Prinzipien, die eine gezielte Anpassung von Synthesestrategien für anorganische Nanomaterialien in einer vorhersagbaren Weise ermöglichen würden. Dennoch eröffnen diese Syntheserouten den Zugang zu Oxidnanopartikeln mit einem weiten Bereich an Zusammensetzungen, monodispersen Kristallitgrößen, anspruchsvollen Kristallitformen und komplexem Anordnungsverhalten. Es besteht kein Zweifel, dass die Erforschung der physikalischen und chemischen Eigenschaften noch lange nicht so weit fortgeschritten ist wie die detaillierte Arbeit an den Synthesen. Unserer Meinung nach sollten Untersuchungen zur Synthese von Metalloxid-Nanopartikeln (und anorganischen Nanomaterialien im Allgemeinen) hauptsächlich durch die Suche nach allgemeingültigen Konzepten getrieben werden, wobei ein vertieftes Studium der Produkteigenschaften einen entscheidenden Schritt auf dem Weg zu einer schnelleren Umsetzung in technologischen Anwendungen darstellt.

Die nichtwässrigen und tensidfreien Wege zu Metalloxid-Nanopartikeln, die hier vorgestellt wurden, bieten die Möglichkeit, eine geeignete Synthesemethode für ein Material mit den gewünschten Eigenschaften zu finden. Wegen ihrer Einfachheit und Robustheit ist die Verwendung und die Weiterentwicklung dieser Synthesewege für jeden Wissenschaftler mit etwas chemischem Verständnis im Bereich des Möglichen.

Trotz des gewaltigen Fortschritts in der Nanopartikelforschung liegt das wichtigste Ziel, die gezielte Entwicklung von Synthesestrategien, nach wie vor in weiter Ferne. Es ist immer noch unmöglich, eine bestimmte Verbindung im Nanometerbereich mit einer gewünschten Zusammensetzung, Struktur, Größe, Form oder gar Eigenschaft auf eine vorhersagbare Art und Weise herzustellen. Einer der Hauptgründe für diese Einschränkung ist die Tatsache, dass die Rolle der organischen Spezies während des Nanopartikelwachstums auf molekularer Ebene noch nicht verstanden wird. Während der Einfluss auf die Größe und Form von organischen Komponenten, hauptsächlich von Tensiden, über Jahrzehnte hinweg empirisch genutzt wurde, ist die chemische Umsetzung der organischen Spezies im Reaktionsgemisch mit fortschreitender Reaktionszeit bisher noch kaum untersucht worden. Um jedoch neue Einblicke in die Kristallisations- und Bildungsmechanismen der anorganischen Nanopartikel zu bekommen, sollte man die Wechselwirkungen aller organischen Spezies, sowohl derer die von Beginn an in der Reaktionslö-



sung vorliegen als auch derer die während der Reaktion gebildet werden, mit dem wachsenden Kristallisationskeim untersuchen. Nur ein detailliertes Wissen darüber, welche organischen Komponenten in welcher Weise an der Oberfläche der Metalloxid-Nanopartikel adsorbieren, ermöglicht es, den Übergang vom einfachen Experimentieren hin zu einer planbaren Synthesestrategie für anorganische Nanomaterialien zu vollziehen. Dabei wird ein stärkerer Gebrauch von In-situ-Methoden für die Untersuchung des Partikelwachstums unter Reaktionsbedingungen, wie bereits für das Wachstum von Bariumtitanat,<sup>[163]</sup> Wolframoxiden<sup>[164]</sup> oder Molybdänoxid<sup>[165]</sup> beschrieben, unentbehrlich sein. Weitere Anregungen können von Arbeitsgruppen gewonnen werden, die sich mit Katalyse<sup>[166,167]</sup> oder Gassensoren<sup>[168,169]</sup> beschäftigen, und dabei Operando-Verfahren zur spektroskopischen Charakterisierung der Oberflächenphänomene unter Realbedingungen verwenden.

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung seitens der ETH Zürich. Weiterhin wurde diese Arbeit großzügig vom EU-Exzellenznetzwerk FAME gefördert.

Eingegangen am 2. Oktober 2007

Online veröffentlicht am 18. Juni 2008

Übersetzt von Bettina Ludi, Zürich

- [1] Y. W. Jun, J. S. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3414.
- [2] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630.
- [3] Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 9.
- [4] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, Y. Q. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353.
- [5] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
- [6] J. H. Fendler, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 877.
- [7] Y. Nosaka, K. Yamaguchi, H. Miyama, H. Hayashi, *Chem. Lett.* **1988**, 605.
- [8] S.-B. Wang, Y.-L. Min, S.-H. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3551.
- [9] S. Yang, L. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9339.
- [10] C. H. Lee, M. Kim, T. Kim, A. Kim, J. Paek, J. W. Lee, S.-Y. Choi, K. Kim, J.-B. Park, K. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9326.
- [11] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Nature* **2005**, *437*, 121.
- [12] X. Wang, Y. Li, *Chem. Commun.* **2007**, 2901.
- [13] N. Zhao, D. Pan, W. Nie, X. Ji, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10118.
- [14] M. Epifani, R. Díaz, J. Arbiol, E. Comini, N. Sergent, T. Pagnier, P. Siciliano, G. Faglia, J. R. Morante, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1488.
- [15] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5321.
- [16] M. L. Kahn, M. Monge, V. Colliere, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 458.
- [17] S. Polarz, R. Regenspurger, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2426.
- [18] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988.
- [19] F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101.
- [20] G. Bühler, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4864.
- [21] H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier, Y.-S. Hu, *Small* **2007**, *3*, 1753.
- [22] E. Matijevic, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1985**, *15*, 483.
- [23] E. Matijevic, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 412.
- [24] J.-P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chaneac, S. Cassaignon, E. Tronca, P. Euzen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3281.
- [25] A. Dessombz, D. Chiche, P. Davidson, P. Panine, C. Chaneac, J. P. Jolivet, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5904.
- [26] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, J. P. Jolivet, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5410.
- [27] J. Yahiro, Y. Oaki, H. Imai, *Small* **2006**, *2*, 1183.
- [28] Y. Oaki, H. Imai, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 316.
- [29] R. L. Brutchey, D. E. Morse, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6564.
- [30] Y. W. Jun, J. H. Lee, J. S. Choi, J. Cheon, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14795.
- [31] M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, G. Neri, *Prog. Solid State Chem.* **2005**, *33*, 59.
- [32] M. Niederberger, G. Garnweitner, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7282.
- [33] G. Garnweitner, M. Niederberger, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 1801.
- [34] M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Buha, J. Polleux, J. Ba, N. Pinna, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *40*, 259.
- [35] M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Ba, J. Polleux, N. Pinna, *Int. J. Nanotechnol.* **2007**, *4*, 263.
- [36] M. Niederberger, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 793.
- [37] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, *437*, 664.
- [38] Z. A. Peng, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1389.
- [39] E. C. Scher, L. Manna, A. P. Alivisatos, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2003**, *361*, 241.
- [40] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- [41] S. Kumar, T. Nann, *Small* **2006**, *2*, 316.
- [42] J. S. Steckel, B. K. H. Yen, D. C. Oertel, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13032.
- [43] H. Liu, J. S. Owen, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 305.
- [44] G. Garnweitner, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1171.
- [45] A. Hoshino, K. Fujioka, T. Oku, M. Suga, Y. F. Sasaki, T. Ohta, M. Yasuhara, K. Suzuki, K. Yamamoto, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2163.
- [46] H. Yin, H. P. Too, G. M. Chow, *Biomaterials* **2005**, *26*, 5818.
- [47] C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A. M. Javier, H. E. Gaub, S. Stolzle, N. Fertig, W. J. Parak, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 331.
- [48] N. Pinna, S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3044.
- [49] S. Zhou, G. Garnweitner, M. Niederberger, M. Antonietti, *Langmuir* **2007**, *23*, 9178.
- [50] G. Garnweitner, L. M. Goldenberg, O. V. Sakhno, M. Antonietti, M. Niederberger, J. Stumpe, *Small* **2007**, *3*, 1626.
- [51] M. Ebelmen, *Ann. Chem. Pharm.* **1846**, *57*, 334.
- [52] M. E. Demarcay, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1875**, *80*, 51.
- [53] A. W. Dearing, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 3058.
- [54] W. Gerrard, A. H. Woodhead, *J. Chem. Soc.* **1951**, 519.
- [55] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefevre, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *146*, 301.
- [56] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefevre, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 673.
- [57] R. Corriu, D. Leclercq, P. Lefevre, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 961.
- [58] D. M. Schleich, Y. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*, 447.
- [59] A. J. Fanelli, J. V. Burlew, *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, *69*, C174.
- [60] M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 2597.



- [61] S. C. Goel, M. Y. Chiang, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271, 3.
- [62] M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, *Appl. Catal. A* **1993**, 97, L25.
- [63] H. Kominami, M. Inoue, T. Inui, *Catal. Today* **1993**, 16, 309.
- [64] T. J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone, A. Agrawal, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1613.
- [65] H. Kominami, J. Kato, S. Murakami, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, B. Ohtani, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 144, 165.
- [66] M. Ivanda, S. Music, S. Popovic, M. Gotic, *J. Mol. Struct.* **1999**, 481, 645.
- [67] S. Zhou, M. Antonietti, M. Niederberger, *Small* **2007**, 3, 763.
- [68] Y. J. Kim, Y. S. Kim, S. Y. Chai, D. H. Cha, Y. S. Choi, W. I. Lee, *New J. Chem.* **2007**, 31, 260.
- [69] Z. W. Zhao, Z. P. Guo, H. K. Liu, *J. Power Sources* **2005**, 147, 264.
- [70] A. S. Risbud, L. P. Snedeker, M. M. Elcombe, A. K. Cheetham, R. Seshadri, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 834.
- [71] Y. Ye, F. Yuan, S. Li, *Mater. Lett.* **2006**, 60, 3175.
- [72] I. Bilecka, I. Djerdj, M. Niederberger, *Chem. Commun.* **2008**, 886.
- [73] P. Praserthdam, P. L. Silveston, O. Mekasuwandumrong, V. Pavarajarn, J. Phunghadung, P. Somrang, *Cryst. Growth Des.* **2004**, 4, 39.
- [74] Z. S. Hong, Y. Cao, J. F. Deng, *Mater. Lett.* **2002**, 52, 34.
- [75] P. Praserthdam, O. Mekasuwandumrong, J. Phunghadung, A. Kanyanucharat, *Cryst. Growth Des.* **2003**, 3, 215.
- [76] N. Pinna, G. Garnweitner, M. Antonietti, M. Niederberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5608.
- [77] S. Chaianansutcharit, O. Mekasuwandumrong, P. Praserthdam, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 40.
- [78] A. Ahniyaz, G. A. Seisenbaeva, L. Häggström, S. Kamali, V. G. Kessler, P. Nordblad, C. Johansson, L. Bergström, *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, 320, 781.
- [79] M. Gotic, S. Music, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 966.
- [80] N. Pinna, G. Garnweitner, M. Antonietti, M. Niederberger, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 2196.
- [81] M. Niederberger, M. Antonietti in *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions* (Hrsg.: C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [82] N. Pinna, G. Neri, M. Antonietti, M. Niederberger, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4345.
- [83] J. Buha, I. Djerdj, M. Niederberger, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 113.
- [84] I. Djerdj, G. Garnweitner, D. S. Su, M. Niederberger, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 2154.
- [85] I. Djerdj, D. Arcon, Z. Jaglicic, M. Niederberger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3614.
- [86] N. Wang, L. Guo, L. He, X. Cao, C. Chen, R. Wang, S. Yang, *Small* **2007**, 3, 606.
- [87] K. Biswas, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 842.
- [88] J. Ba, J. Polleux, M. Antonietti, M. Niederberger, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2509.
- [89] H. Kominami, J. Kato, Y. Takada, Y. Doushi, B. Ohtani, S. Nishimoto, M. Inoue, T. Inui, Y. Kera, *Catal. Lett.* **1997**, 46, 235.
- [90] C. Wang, Z. Deng, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5210.
- [91] C. Wang, Z. X. Deng, G. H. Zhang, S. S. Fan, Y. D. Li, *Powder Technol.* **2002**, 125, 39.
- [92] M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4364.
- [93] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14925.
- [94] J. Zhu, J. Yang, Z.-F. Bian, J. Ren, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-X. Li, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Appl. Catal. B* **2007**, 76, 82.
- [95] C. S. Kim, B. K. Moon, J. H. Park, S. T. Chung, S. M. Son, *J. Cryst. Growth* **2003**, 254, 405.
- [96] G. Garnweitner, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Commun.* **2005**, 397.
- [97] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8659.
- [98] J. Klongdee, W. Petchkroh, K. Phuempoonsathaporn, P. Praserttham, A. S. Vangnai, V. Pavarajarn, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, 6, 290.
- [99] W. Payakgul, O. Mekasuwandumrong, V. Pavarajarn, P. Praserttham, *Ceram. Int.* **2005**, 31, 391.
- [100] Z. Zhong, T.-P. Ang, J. Luo, H.-C. Gan, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6814.
- [101] X. Yang, H. Konishi, H. Xu, M. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2229.
- [102] N. D. Abazovic, M. I. Comor, M. D. Dramicanin, D. J. Jovanovic, S. P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljkovic, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25366.
- [103] N. D. Abazović, I. A. Ruvarac-Bugarčić, M. I. Čomor, N. Bibić, S. P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljković, *Opt. Mater.* **2008**, 30, 1139.
- [104] Y. Wu, H.-M. Liu, B.-Q. Xu, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 146.
- [105] Y. Wu, H. M. Liu, B. Q. Xu, Z. L. Zhang, D. S. Su, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5093.
- [106] N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, *Colloids Surf. A* **2004**, 250, 211.
- [107] M. Niederberger, M. H. Bartl, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13642.
- [108] H. G. Choi, Y. H. Jung, D. K. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 1684.
- [109] J. Polleux, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, M. Antonietti, M. Niederberger, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 261.
- [110] J. Polleux, M. Antonietti, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3969.
- [111] H. Du, F. Yuan, S. Huang, J. Li, Y. Zhu, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 770.
- [112] G. Clavel, M. G. Willinger, D. Zitoun, N. Pinna, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 3159.
- [113] M. M. Demir, R. Munoz-Espi, I. Lieberwirth, G. Wegner, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2940.
- [114] S. K. N. Ayudhya, P. Tonto, O. Mekasuwandumrong, V. Pavarajarn, P. Praserthdam, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 2446.
- [115] L. P. Snedeker, A. S. Risbud, O. Masala, J. P. Zhang, R. Seshadri, *Solid State Sci.* **2005**, 7, 1500.
- [116] L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Cluster Sci.* **2007**, 18, 660.
- [117] S. Kongwudthiti, P. Praserthdam, P. Silveston, M. Inoue, *Ceram. Int.* **2003**, 29, 807.
- [118] B. C. Gaskins, J. J. Lannutti, *J. Mater. Res.* **1996**, 11, 1953.
- [119] T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado, K. Honjo, O. Nakamura, H. Kageyama, Y. Suyama, N. Ohtori, M. Nagasawa, *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 4053.
- [120] M. Niederberger, N. Pinna, J. Polleux, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2270.
- [121] M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9120.
- [122] M. Niederberger, G. Garnweitner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, 879E, Z9.8.1.
- [123] Y. V. Kolen'ko, K. A. Kovnir, I. S. Neira, T. Taniguchi, T. Ishigaki, T. Watanabe, N. Sakamoto, M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7306.
- [124] G. Baldi, D. Bonacchi, M. C. Franchini, D. Gentili, G. Lorenzi, A. Ricci, C. Ravagli, *Langmuir* **2007**, 23, 4026.
- [125] L. Zhang, I. Djerdj, M. Cao, M. Antonietti, M. Niederberger, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2083.
- [126] L. Zhang, G. Garnweitner, I. Djerdj, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Asian J.* **2008**, 2, 746.
- [127] J. Ba, D. Fattakhova Rohlfing, A. Feldhoff, T. Brezesinski, I. Djerdj, M. Wark, M. Niederberger, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2848.

- [128] J. Ba, A. Feldhoff, D. Fattakhova Rohlfing, M. Wark, M. Antonietti, M. Niederberger, *Small* **2007**, 3, 310.
- [129] C. Vázquez-Vázquez, M. A. López-Quintela, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 3229.
- [130] G. Garnweitner, J. Hentschel, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4594.
- [131] M. Cao, I. Djerdj, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5830.
- [132] N. Šijaković-Vujičić, M. Gotić, S. Musić, M. Ivanda, S. Popović, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, 30, 5.
- [133] X. Wang, J. Xu, B. Zhang, H. Yu, J. Wang, X. Zhang, J. Yu, Q. Li, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2476.
- [134] G. Clavel, M.-G. Willinger, D. Zitoun, N. Pinna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 863.
- [135] G. Garnweitner, Dissertation, Universität Potsdam, **2005**.
- [136] N. Pinna, G. Garnweitner, P. Beato, M. Niederberger, M. Antonietti, *Small* **2005**, 1, 112.
- [137] N. Steunou, F. Ribot, K. Boubekeur, J. Maquet, C. Sanchez, *New J. Chem.* **1999**, 23, 1079.
- [138] A. Vioux, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2292.
- [139] J. N. Hay, H. M. Raval, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3396.
- [140] G. Neri, A. Bonavita, G. Rizzo, S. Galvagno, N. Pinna, M. Niederberger, S. Capone, P. Siciliano, *Sens. Actuators B* **2007**, 122, 564.
- [141] C. Sanchez, G. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3061.
- [142] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3559.
- [143] Z. Peng, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 930.
- [144] G. Kickelbick, U. Schubert, *Monatsh. Chem.* **2001**, 132, 13.
- [145] L. Rozes, N. Steunou, G. Fornasieri, C. Sanchez, *Monatsh. Chem.* **2006**, 137, 501.
- [146] M. Karmaoui, R. A. Sá Ferreira, A. T. Mane, L. D. Carlos, N. Pinna, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4493.
- [147] M. Karmaoui, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, N. Pinna, *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, 27, 1368.
- [148] M. Karmaoui, L. Mafra, R. A. Sá Ferreira, J. Rocha, L. D. Carlos, N. Pinna, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 2539.
- [149] G. Garnweitner, N. Tsedev, H. Dierke, M. Niederberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 890.
- [150] J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15595.
- [151] N. Pinna, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2769.
- [152] M. Antonietti, B. Smarsly, M. Niederberger, *Dalton Trans.* **2008**, 18.
- [153] Q. Yuan, R. Ravikrishna, K. T. Valsaraj, *Sep. Sci. Technol.* **2001**, 24, 309.
- [154] I. A. Siddiquey, E. Ukaji, T. Furusawa, M. Sato, N. Suzuki, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 105, 162.
- [155] H. Choi, E. Stathatos, D. D. Dionysiou, *Top. Catal.* **2007**, 44, 513.
- [156] E. E. Foos, J. Wilkinson, A. J. Makinen, N. J. Watkins, Z. H. Kafafi, J. P. Long, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2886.
- [157] M. Hävecker, N. Pinna, K. Weiß, H. Sack-Kongehl, R. E. Jentoft, D. Wang, M. Swoboda, U. Wild, M. Niederberger, J. Urban, D. S. Su, R. Schlögl, *J. Catal.* **2005**, 236, 221.
- [158] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, R. P. Gupta, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2004**, 29, 111.
- [159] G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, S. Galvagno, M. Niederberger, N. Pinna, *Chem. Commun.* **2005**, 6032.
- [160] G. Neri, G. Micali, A. Bonavita, S. Ipsale, G. Rizzo, M. Niederberger, N. Pinna, *Sens. Lett.* **2008**, im Druck.
- [161] P. Roth, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, 31, 1773.
- [162] R. Strobel, S. E. Pratsinis, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4743.
- [163] R. I. Walton, F. Millange, R. I. Smith, T. C. Hansen, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12547.
- [164] A. Michailovski, R. Kiebach, W. Bensch, J. D. Grunwaldt, A. Baiker, S. Komarneni, G. R. Patzke, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 185.
- [165] A. Michailovski, J. D. Grunwaldt, A. Baiker, R. Kiebach, W. Bensch, G. R. Patzke, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5787; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5643.
- [166] E. Kleimenov, H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, A. Pestryakov, D. Teschner, J. A. Lopez-Sanchez, J. K. Bartley, G. J. Hutchings, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2005**, 575, 181.
- [167] M. A. Banares, *Catal. Today* **2005**, 100, 71.
- [168] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2007**, 121, 18.
- [169] A. Gurlo, R. Riedel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3826.