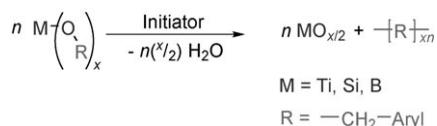


# Nanoskaliges Wolframtrioxid durch In-situ-Zwillingsspolymerisation\*\*

Falko Böttger-Hiller, Ralf Lungwitz, Andreas Seifert, Michael Hietschold, Maik Schlesinger, Michael Mehling und Stefan Spange\*

Aufgrund der vielfältigen industriellen Anwendungsmöglichkeiten für nanoskalige Metalloxide ist deren gezielte Strukturierung ein derzeit intensiv untersuchtes Forschungsgebiet.<sup>[1]</sup> Bei den meisten Synthesen in homogener Lösung müssen strukturdirigierende Additive eingesetzt werden, um die Morphologie zu steuern, und nur wenige Verfahren kommen ohne den Einsatz von Templayen aus. Zu diesen Methoden, bei denen die Nanostrukturierung intrinsisch durch den Reaktionsverlauf bestimmt wird, gehören der nichtwässrige Sol-Gel-Prozess (NWSG)<sup>[2]</sup> und die von uns entwickelte Zwillingsspolymerisation (ZP).<sup>[3]</sup> Eine ZP ist als die gleichzeitige Bildung zweier Polymere in einem Prozess definiert. Bisher wurden Silicium-, Titan- und Bormonomere in einer ZP aus verschiedenen Arylmethanaten zu Metalloxid-Polymer-Nanokompositen umgesetzt (Schema 1).<sup>[3]</sup> Bei



**Schema 1.** Allgemeines Reaktionsschema der Zwillingsspolymerisation.

der Bildung der Komposite wirkt die entstehende organische Komponente als Templat für die anorganische und umgekehrt.

Durch die Oxidation des organischen Polymers unter Luftsauerstoff kann ein hochporöses anorganisches Oxid gewonnen werden, das sich durch Nanostrukturierung und sehr große spezifische Oberflächen auszeichnet (z. B. bis  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für  $\text{SiO}_2$ ).<sup>[3]</sup>

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, nanoskaliges Wolframoxid durch ZP herzustellen, um das Potenzial und die Grenzen dieser Methode aufzuzeigen dieser Methode und sie mit dem NWSG-Verfahren zu vergleichen. In einer kürzlich publizierten NWSG-Synthese für  $\text{WO}_3$  reagieren anorganische Vorstufen wie Wolframalkoxide mit Benzylalkohol direkt zu Wolframoxid oder Wolframoxid-Hybridverbindungen, wobei eine niedermolekulare organische Komponente vorliegt.<sup>[2a,4]</sup> Zwei interessante Aspekte des nichtwässrigen Sol-Gel-Verfahrens sind, dass halogenfreie Oxide erhalten werden und eine Variation der Reaktionsparameter zu Produkten mit außerordentlichen Morphologien, wie Nanodrähten, führen kann.<sup>[4]</sup>

Wolframoxid wird großtechnisch durch Glühen von Wolfram<sup>[5]</sup> und durch Kalzinieren<sup>[6]</sup> von Ammoniumparamonat gewonnen. Es ist aufgrund seiner katalytischen,<sup>[7]</sup> photochromen<sup>[8]</sup> und elektrochromen<sup>[9]</sup> Eigenschaften von allgemeinem Interesse und findet in abblendbaren Spiegeln<sup>[10]</sup> und „intelligenten“ Fenstern<sup>[11]</sup> sowie in Gassensoren<sup>[12]</sup> und Photokatalysatoren<sup>[7a]</sup> Verwendung. Einige dieser Anwendungen hängen entscheidend von der zugänglichen Oberfläche ab, wobei für nanoskaliges Wolframtrioxid bisher Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberflächen von 10 bis  $26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erhalten wurden.<sup>[7,12]</sup>

Um nanoskaliges Wolframtrioxid mit größeren BET-Oberflächen zu erzeugen, war die Synthese eines wolframhaltigen Monomers  $\text{W}(\text{OR})_6$  mit kationisch polymerisierbaren Arylmethanolen wie Thienylalkohol, *p*-Methoxybenzylalkohol (*p*-MBA) oder *o*-Methoxybenzylalkohol (*o*-MBA) geplant (siehe die Hintergrundinformationen). Die Umsetzung von Arylmethanolen mit  $\text{WCl}_6$  führte allerdings nicht zu den gewünschten Monomeren, sondern in einem Schritt zu Wolframoxid-Polymer-Hybridmaterialien (HM). Überraschenderweise ähnelte die Morphologie der Partikel derjenigen von Titandioxid-, Siliciumdioxid- und Boroxyd-Polymer-Nanokompositen, die über eine ZP ausgehend von zuvor aufwendig synthetisierten Monomeren hergestellt wurden. Hervorzuheben ist, dass nanostrukturierte HM nur dann entstehen, wenn bei der Synthese zum Monomer keine Base zum Auffangen des freiwerdenden  $\text{HCl}$  zugesetzt wird. Bei Verwendung organischer Basen wie *N*-Methylimidazol oder Protonenschwamm (1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin)<sup>[13]</sup> entstehen stattdessen kompakte HM ohne Nanostrukturierung.

Die organischen Bestandteile der HM sind in mäßig polaren organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan unlöslich. Die HM zeigen kleine spezifische Oberflächen (Tabelle 1) und Strukturierungen im Mikrometerbereich.

Die Ergebnisse aus Messungen mit energiedispersiver Röntgendiffraktionspektroskopie (EDX; siehe die Hintergrundinfor-

[\*] F. Böttger-Hiller, R. Lungwitz, Dr. A. Seifert, Prof. Dr. S. Spange  
Professur für Polymerchemie

Technische Universität Chemnitz  
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)  
Fax: (+49) 371-5312-1239  
E-Mail: stefan.spange@chemie.tu-chemnitz.de

M. Schlesinger, Prof. Dr. M. Mehling  
Professur für Koordinationschemie  
Technische Universität Chemnitz  
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)

Prof. Dr. M. Hietschold  
Professur Analytik an Festkörperoberflächen  
Technische Universität Chemnitz  
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Bayer Material Science AG für die finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200903636> zu finden.

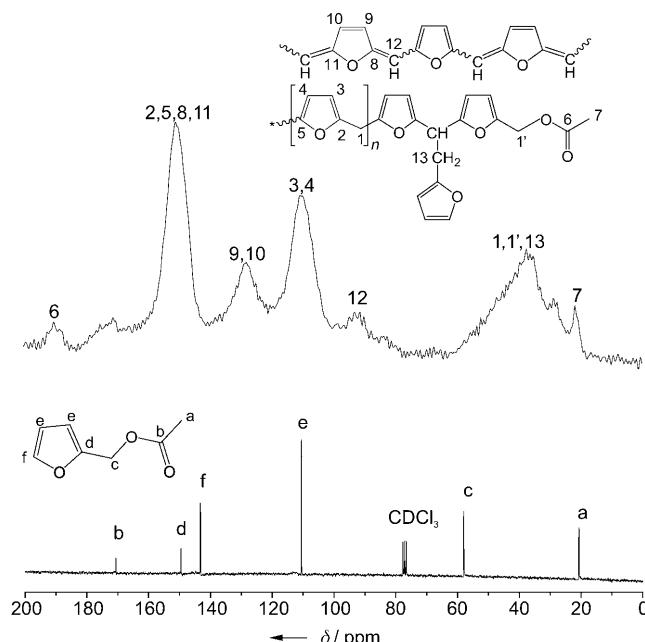
**Tabelle 1:** Vergleich der spezifischen Oberflächen für ausgewählte Polymer-Wolframoxid-Hybridmaterialien und deren Oxidationsprodukt  $\text{WO}_3$ .<sup>[a]</sup>

Arylmethanolderivat	Hybridmaterial	$S_g [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	$\text{WO}_3 (400^\circ\text{C})$ <sup>[b]</sup>	$\text{WO}_3 (900^\circ\text{C})$ <sup>[c]</sup>
Thiophen-2-methanol	7.2	39	1	
Furfurylacetat	6.5	56	3	
<i>p</i> -MBA	17.8	38	8	
<i>o</i> -MBA	3.7	56	7	

[a] Hybrid und Oxid hergestellt aus  $1/6$  mol  $\text{WCl}_6$  und 1 mol Arylmethanolderivat. [b] Oxidation bei  $400^\circ\text{C}$ . [c] Oxidation bei  $900^\circ\text{C}$ .

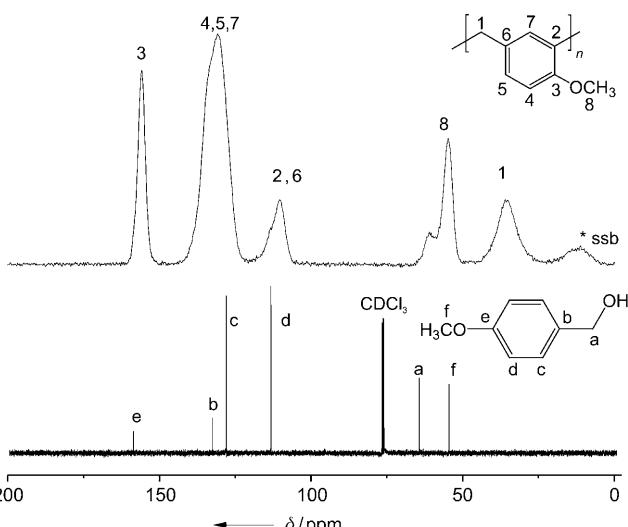
mationen) belegen, dass die im vollständig amorphen HM enthaltenen Elemente im Mikrometerbereich homogen verteilt sind, wie es auch von den über ZP hergestellten  $\text{SiO}_2$ -Polymer- oder  $\text{TiO}_2$ -Polymer-Hybridmaterialien bekannt ist.<sup>[3]</sup> In den Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen der HM sind Strukturen von etwa 20 bis 50 nm Größe zu erkennen.

Die unterschiedliche Reaktivität des Arenteils der Arylmethane wirkt sich auch auf die Zusammensetzung der Hybridmaterialien aus, was über die abgestufte Nucleophilie des Arenteils erklärt werden kann.<sup>[14]</sup> Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von Hybridmaterialien, die aus Thiophen-2-methanol synthetisiert wurden, weisen Signale auf, die auf eine geringe Zahl an Vernetzungen im Festkörper hindeuten (siehe die Hintergrundinformationen). Durch Reaktion von  $\text{WCl}_6$  mit Furfurylacetat erhaltene Materialien sind analog zu den bekannten Furfurylalkoholsystemen<sup>[3a]</sup> in hohem Maß vernetzt (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** Oben:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum des Nanokomposit, hergestellt aus Furfurylacetat und  $\text{WCl}_6$ . Unten:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Furfurylacetat in Lösung.

Die Produkte aus der kationischen Friedel-Crafts-Polymerisation von *p*-MBA weisen keine Vernetzungen auf (Abbildung 2). Poly(*p*-methoxybenzylalkohol) (PMBA) ist dennoch nicht in organischen Lösungsmitteln löslich. Eine Er-

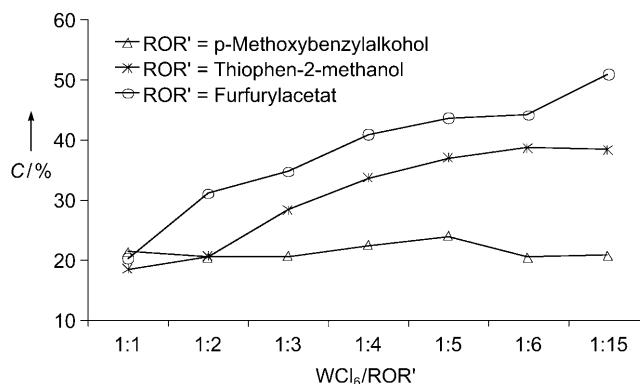


**Abbildung 2.** Oben:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum des Nanokomposit, hergestellt aus *p*-MBA und  $\text{WCl}_6$ . Unten:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von *p*-MBA in Lösung (ssb: Rotationsseitenbande).

klärung für diese Unlöslichkeit ist das Vorliegen aktiver kationischer  $\sigma$ -Komplexe nach der Friedel-Crafts-Polymerisation. Diese These wird dadurch gestützt, dass das Hybridmaterial eine blau-violette Farbe hat, die für solche Strukturen charakteristisch ist.<sup>[14]</sup> Die organische PMBA-Komponente lässt sich aus diesem HM durch Nachbehandeln mit Wasser und Extraktion mit THF teilweise herauslösen, wobei der Kohlenstoffgehalt von 22 % auf 12–13 % sinkt und kristallines Wolframtrioxidhydrat gebildet wird (siehe die Hintergrundinformationen).

Um zu überprüfen, ob  $\text{WCl}_6$  – wie bei einer herkömmlichen kationischen Polymerisation – als Initiator wirkt oder bevorzugt mit dem Arylmethanol reagiert, wurde der Einfluss des Arylmethanol/ $\text{WCl}_6$ -Verhältnisses auf den Kohlenstoffgehalt des resultierenden HM untersucht. Im Fall der Wirkung als Initiator wäre zu erwarten, dass mit steigendem Anteil des organischen Monomers die Molmasse und die Menge an gebildetem Polymer steigt. Es wird jedoch unabhängig vom Monomer/ $\text{WCl}_6$ -Verhältnis ein organisch-anorganisches HM gebildet. Bei der Umsetzung von  $\text{WCl}_6$  mit variierendem Anteil an organischer Substanz streut der Kohlenstoffanteil im Fall von *p*-MBA um einen Wert von 22 % ( $\pm 1.7\%$ ; Abbildung 3). Es ist demzufolge naheliegend, dass das HM aus einer in situ gebildeten Monomerverbindung oder Mischung von Verbindungen entsteht. Die Ausbeuten der HM in Abhängigkeit vom  $\text{WCl}_6/p$ -MBA-Verhältnis sind annähernd gleich groß (siehe die Hintergrundinformationen), was ebenfalls ein Indiz für die Bildung ähnlicher Zwischenstufen ist.

Die Kohlenstoffgehalte und Ausbeuten der mit Thiophen-2-methanol hergestellten HM steigen bis zu einem  $\text{WCl}_6/\text{Al}$ -

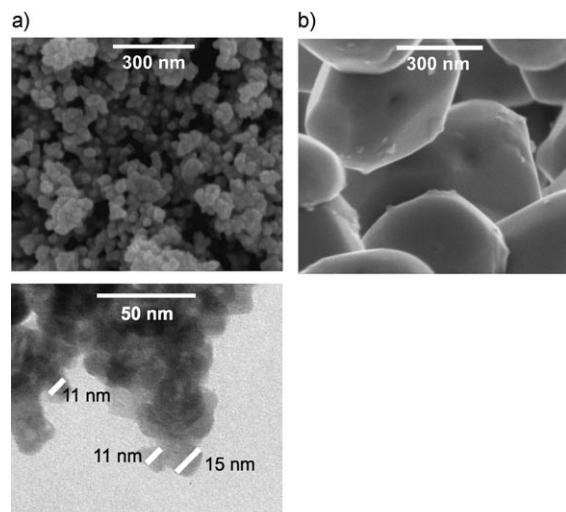


**Abbildung 3.** Abhängigkeit des Polymergehalts (ausgedrückt als % Kohlenstoff) der Hybridmaterialien vom eingesetzten WCl<sub>6</sub>/ROR'-Massenverhältnis.

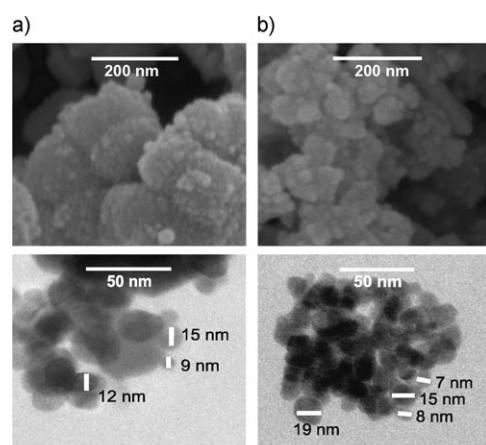
kohol-Verhältnis von 1:5 stetig an und bleiben bei weiterer Erhöhung des Alkoholgehalts annähernd gleich. Thiophen-2-methanol weist im Vergleich zu *p*-MBA eine höhere Reaktivität des Arenteils auf; deshalb kommt es zur konzentrationsabhängigen Vernetzung des organischen Polymers, die bei einem Reaktantenverhältnis von 1:5 ihr Maximum erreicht. Ein Überschuss an Alkohol trägt dann nicht mehr zur Vernetzung bei und kann abgetrennt werden. Der Arenteil von Furfurylacetat weist die höchste Reaktivität aller untersuchten Verbindungen auf. Furfurylacetat wurde gegenüber Furfurylalkohol bevorzugt, weil bei den Reaktionen mit WCl<sub>6</sub> Acetylchlorid abgespalten wird. Der extrem reaktive Furfurylalkohol neigt zur Bildung von stark vernetzten Strukturen, sodass bei gleichen Reaktionsbedingungen uneinheitliche HM resultierten. Mit Furfurylacetat nehmen sowohl der Kohlenstoffanteil als auch die Ausbeute mit zunehmendem Furfurylacetat-Anteil im Reaktionsgemisch aufgrund von Vernetzungsreaktionen stetig zu. Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-CP-MAS-NMR-Spektren deuten darauf hin, dass der Vernetzungsgrad der Polymere mit der Nucleophilie des Arenteils korreliert.<sup>[15]</sup>

Das Wolframtrioxid wurde aus den HM durch thermisches Oxidieren an Luft bei verschiedenen Temperaturen gewonnen. Hervorzuheben ist, dass nanoskaliges Wolframtrioxid bereits durch Oxidation bei 400 °C zugänglich ist. Die Produkte enthalten noch geringe Mengen an Kohlenstoff (<0.5%), sind aber frei von Chlor. Wahrscheinlich wirkt dieser minimale Restkohlenstoffgehalt stabilisierend auf die WO<sub>3</sub>-Nanopartikel. Wird die Oxidation bei 900 °C ausgeführt, so werden sehr viel größere Wolframtrioxidpartikel erhalten. Die SEM-Aufnahmen der Oxide aus HM, die aus WCl<sub>6</sub> und *p*-MBA hergestellt wurden, sind exemplarisch für alle hergestellten Oxide (Abbildung 4). Die durch Umsetzung von WCl<sub>6</sub> mit Furfurylacetat oder mit *o*-MBA hergestellten und bei 400 °C kalzinierten Materialien weisen ähnliche Nanostrukturierungen auf (Abbildung 5).

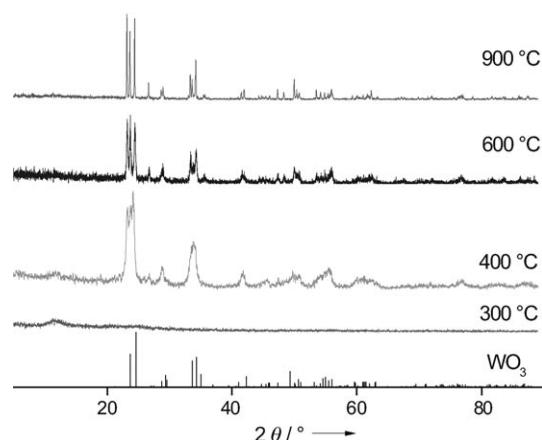
Diffraktogramme belegen eindeutig, dass es sich bei den oxidischen Materialien um reines Wolframtrioxid handelt (vergleiche JCPDS, 01-071-0131). Die Diffraktogramme der Oxide aus der Umsetzung von WCl<sub>6</sub> mit *p*-MBA sind als repräsentatives Beispiel für alle Oxide in Abbildung 6 gezeigt. Sie stützen die auf der Grundlage der BET-Oberflächen



**Abbildung 4.** Elektronenmikroskopische Aufnahmen von nanostrukturiertem WO<sub>3</sub>, das durch Oxidation des Polymer-Hybridmaterials, hergestellt aus WCl<sub>6</sub> und 6 *p*-MBA bei a) 400 °C und b) 900 °C erzeugt wurde.



**Abbildung 5.** Elektronenmikroskopische Aufnahmen nanostrukturierter Wolframtrioxide, die durch Oxidation der Hybridmaterialien, hergestellt aus WCl<sub>6</sub> und a) 6 Furfurylacetat oder b) 6 *o*-MBA bei 400 °C hergestellt wurden.



**Abbildung 6.** XRPDs der Oxide, die ausgehend von Hybridmaterialien aus WCl<sub>6</sub> und 6 *p*-MBA erhalten wurden, im Vergleich mit dem von WO<sub>3</sub> (JCPDS: 01-071-0131).

(Tabelle 1) und elektronenmikroskopischer Aufnahmen gemachten Annahmen.

Die BET-Oberflächen nehmen bei Erhöhung der Oxidationstemperatur erwartungsgemäß ab (Tabelle 1), und als Maximum werden für die bei 400°C hergestellten Wolframoxide Werte von  $56\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  erhalten. Damit wird belegt, dass die In-situ-Polymerisation von reaktiven Wolfram-Arylmethanolat-Addukten eine Möglichkeit zur Synthese nanoskaligen Wolframoxids mit bisher nicht erreichter BET-Oberfläche bietet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Konzept der ZP von komplexen Monomeren nicht in jedem Fall auf Metalle mit hoher Oxidationsstufe und Lewis-Acidität übertragen werden kann, da komplexe Monomere oder Monomergemische auch spontan polymerisieren können. Es ist jedoch hervorzuheben, dass durch diese neuartige In-situ-ZP (ISZP) nanostrukturierte Hybridmaterialien aus leicht zugänglichen Vorstufen hergestellt werden können, wie am Beispiel von Wolframoxid gezeigt wurde.  $\text{WCl}_6$  diente dabei als Ausgangsmaterial für halogenfreies  $\text{WO}_3$ . Im Unterschied zur großtechnischen Gewinnung sind zwei Prozess-Schritte notwendig: Bei Raumtemperatur wird zunächst ein Hybridmaterial gewonnen, aus dem Wolframtrioxid nach Oxidation unter Luft isoliert wird. Damit bietet die ISZP eine interessante Perspektive bei der Synthese industriell relevanter Nanomaterialien. Der etwas größere Aufwand wird sowohl durch die Nanostrukturierungen als auch durch die großen BET-Oberflächen der Produkte gerechtfertigt.

Die ISZP unterscheidet sich vom NWSG-Verfahren dahingehend, dass wie bei der ZP zuerst ein  $\text{WO}_3$ -Polymer-Hybridmaterial resultiert, aus dem das Oxid durch Entfernen des organischen Polymers gewonnen wird. Durch den anschließenden Oxidationsprozess kann die Teilchengröße dann gezielt eingestellt werden (siehe Abbildung 4 und 5 sowie die Hintergrundinformationen).

Es ist naheliegend, dass die reaktiven Intermediate, die zum oxidischen Bestandteil des Hybridmaterials führen, den Intermediaten im NWSG-Prozess in Benzylalkohol ähneln. Die ISZP steht demzufolge konzeptionell zwischen NWSG und ZP, sie schlägt also eine Brücke zwischen beiden Verfahren (Tabelle 2). Die Ausweitung dieses Konzepts, auch in Kombination mit NWSG oder ZP, auf andere Metallocide und Hybridmaterialien, wird gegenwärtig untersucht.

**Tabelle 2:** Vergleich der einzelnen Reaktionsschritte von Zwillingspolymerisation, In-situ-Zwillingspolymerisation und nichtwässrigem Sol-Gel-Prozess zur Erzeugung von Oxiden.

Experiment/Resultat	ZP	ISZP	NWSG
definiertes Monomer als Reaktant	ja	nein	nein
Polymerisation der organischen Komponente	ja	ja	nein
Produkt: Polymer- $\text{MO}_x$ -Hybridmaterial	ja	ja	nein
Nanoskaliges $\text{MO}_x$ nach Kalzinierung (ZP, ISZP) oder Aufarbeitung (NWSG)	ja	ja	ja

## Experimentelles

In einer typischen Synthese wurde  $\text{WCl}_6$  (2.0 g, 5 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (400 mL) bei Raumtemperatur (25°C) vorgelegt. Anschließend wurde ein Arylmethanolat-Addukt oder 2-Furfu-

rylacetat (30 mmol) in Dichlormethan (10 mL) gelöst und unter Röhren zur  $\text{WCl}_6$ -Lösung gegeben. Dabei kam es zu einer Gasentwicklung (HCl), die Lösung veränderte nach wenigen Sekunden ihre Farbe von rot zu blau, und ein blauer Niederschlag fiel aus (bei Verwendung von *p*-MBA). Nach ca. 15-stündigem Röhren bei Raumtemperatur wurde filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten betrugen zwischen 31% (*p*-Methoxybenzylalkohol, *o*-Methoxybenzylalkohol) und 93% (Thiophen-2-methanol, Furfurylacetat).

Um  $\text{WO}_3$  zu erhalten, wurden die Hybridmaterialien in einem Luftstrom (400  $\text{L min}^{-1}$ ) mit einer Heizgeschwindigkeit von 2  $\text{K min}^{-1}$  auf 400 oder 900°C erhitzt und 3 h bei dieser Temperatur belassen.

Detaillierte Angaben zu den analytischen Verfahren befinden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 3. Juli 2009

Online veröffentlicht am 20. Oktober 2009

**Stichwörter:** Nanokomposite · Nanomaterialien · Wolframtrioxid · Zwillingspolymerisationen

- [1] a) G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 281–331; b) G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chem. 2002*, *114*, 2554–2571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2446–2461; c) Y. Mao, T.-J. Parka, S. S. Wong, *Chem. Commun.* **2005**, 5721–5735; d) M. E. Franke, T. J. Koplin, U. Simon, *Small* **2006**, *2*, 36–50; e) J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714–4745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630–4660; f) B. K. Tay, Z. W. Zhao, D. H. C. Chua, *Mater. Sci. Eng. R* **2006**, *52*, 1–48; g) J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15595–16601.
- [2] a) N. Pinna, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2769–2774; b) Y.-W. Jun, J.-S. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3492–3517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3414–3439; c) N. Pinna, M. Niederberger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5372–5385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5292–5304; d) M. Niederberger, G. Garnweinert, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7282–7302; e) I. Djerdj, D. Arcon, Z. Jaglicic, M. Niederberger, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1571–1581.
- [3] a) S. Grund, P. Kempe, G. Baumann, A. Seifert, S. Spange, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 636–640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 628–632; b) A. Mehner, T. Rüffer, H. Lang, A. Pohlers, W. Hoyer, S. Spange, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4113–4116; c) S. Spange, S. Grund, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2111–2116; d) S. Spange, P. Kempe, A. Seifert, A. A. Auer, P. Ecorchard, H. Lang, M. Falke, M. Hietschold, A. Pohlers, W. Hoyer, G. Cox, E. Kockrick, S. Kaskel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8403–8408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8254–8258.
- [4] J. Polleux, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, M. Antonietti, M. Niederberger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 267–271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 261–265.
- [5] A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Stuttgart, **1985**, S. 1103.
- [6] E. Lassner, *Tungsten*, Kluwer Academic, New York, **1999**.
- [7] a) H. Liu, T. Peng, D. Ke, Z. Peng, C. Yan, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 377–383; b) A. A. Ashkarran, A. Irajad, M. M. Ahadian, S. A. Mahdavi Ardakani, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 195709–195718; c) G. R. Bamwenda, H. Arakawa, *Appl. Catal. A* **2001**, *210*, 181–191; d) V. Puddu, R. Mokaya, G. L. Puma, *Chem. Commun.* **2007**, 4749–4751; e) X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang, W. K. Ge, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *141*, 209–217. Über eine extrem große BET-Oberfläche von  $180\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  wurde für nichtporöse Wolframtrioxidplättchen mit durchschnittlichen Abmessungen von  $200\text{ nm} \times 200\text{ nm} \times 10\text{ nm}$  berichtet: D. Chen,

- L. Gao, A. Yasumori, K. Kuroda, Y. Sugahara, *Small* **2008**, *4*, 1813–1822.
- [8] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 67.
- [9] F. G. K. Baucke, B. Metz, J. Zauner, *Phys. Unserer Zeit* **1987**, *18*, 21–30.
- [10] C. G. Granqvist, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3005–3015.
- [11] a) S. H. Wang, T.-C. Chou, C.-C. Liu, *Sens. Actuators B* **2003**, *94*, 343–351; b) S. Ashraf, R. Binions, C. S. Blackman, I. P. Parkin, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1493–1498.
- [12] S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak, *Ceram. Int.* **2007**, *33*, 931–936.
- [13] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* **1968**, 723.
- [14] S. Bywater in *Cationic Polymerization*, 1. Aufl., (Hrsg.: P. H. Plesch), Macmillan, New York, **1963**, S. 307–344.
- [15] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500–9512.