

Oxidische Nanomaterialien: Von der Synthese über den Mechanismus zur technologischen Innovation

Greta R. Patzke,* Ying Zhou, Roman Kontic und Franziska Conrad

Stichwörter:

In-situ-Untersuchungen ·

Nanomaterialien ·

Nanotechnologie · Oxide ·

Synthesemethoden



Oxidische Nanomaterialien verbinden eine einzigartige und unerschöpfliche Vielfalt struktureller Motive und Eigenschaften mit einer großen Bandbreite morphologischer Variationen – dies macht sie unverzichtbar für nanotechnologische Innovationen. Die Familie der Oxidmaterialien ist in einem stetigen Wachstum begriffen, und somit liegt eine beträchtliche präparative und technologische Arbeit vor uns, um diese Fülle von Komponenten für neuartige Anwendungen auf der Nanoskala zu erschließen. Dies erfordert die Entwicklung zuverlässiger und skalierbarer Präparationsstrategien, die aber besonders für nanostrukturierte Oxide mit komplexer Zusammensetzung eine Herausforderung sind. Mit ihrem anspruchsvollen physikochemischen Hintergrund eröffnen die bislang eingeführten Methoden den Weg zu nanoskaligen Oxiden verschiedenartiger Morphologie, die auf konventionelle Weise nur schwer erhältlich sind. Die vielfältigen modularen Optionen nanoskaliger Oxide als neue Bausteine können revolutionäre Entwicklungen vorantreiben, von der Datenverarbeitung bis hin zur Biokatalyse. Um diese Wechselwirkungen entsprechend zu nutzen, bedarf die Oxid-Nanotechnologie des 21. Jahrhunderts einer starken Kombination aus präparativer Kreativität, analytischen Instrumentarien und neuen Anwendungsideen.

1. Einleitung

Die Forschung an Nanomaterialien war in den vergangenen Jahren von einem Perspektivenwechsel geprägt – die „großen Erwartungen“ vergangener Tage werden heute kritisch hinterfragt und auf tatsächlich resultierende methodologische Einsichten wie auch den erzielten technologischen Fortschritt hin geprüft.^[1] Das faszinierende Gebiet oxidischer Nanomaterialien ist immer noch reich an herausfordernden Problemen, für die fast täglich neue Lösungen berichtet werden.^[2–6] Also ließen wir auch den Übersichtsartikel, den wir vor einiger Zeit zum Thema geschrieben hatten,^[7] Revue passieren, was unweigerlich eine entscheidende Frage aufwarf: Haben wir seither „sieben fette Jahre“ oder „sieben magere Jahre“ erlebt? Wo stehen wir nun in der Herstellung oxidischer Materialien, wie gut können wir die zugrundeliegenden Prozesse verstehen und sie technisch implementieren? Zweifellos ist dieses Gebiet von bedeutenden Durchbrüchen geprägt worden,^[8] die in einem einzigen Aufsatz nur unvollständig gewürdigt werden können. Daher entschieden wir uns für einen selektiven Überblick, der anhand ausgewählter Beispiele die wichtigsten Entwicklungen im Bereich der oxidischen Nanomaterialien seit 2002 nachzeichnet. Zunächst widmen wir uns neuen Synthesemethoden für nanoskalige Oxide und gehen dann zu innovativen In-situ-Methoden zur direkten Verfolgung der zugrundeliegenden Reaktionsprozesse über. Abschließend wird das Auftreten neuer, anwendungsbezogener Eigenschaften durch den Transfer von Oxiden auf die Nanoskala diskutiert.

Naturgemäß erhebt unsere Auswahl keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit, und sie ist durch unsere Vorliebe für die präparative Chemie geprägt. Dennoch hoffen wir, hier einen

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	853
2. Synthese oxidischer Nanomaterialien	855
3. In-situ-Untersuchungen des Bildungsmechanismus oxidischer Nanomaterialien	870
4. Innovative Anwendungen oxidischer Nanomaterialien	877
5. Zusammenfassung und Ausblick	882

praxisnahen Leitfaden präsentieren zu können, der aufzeigt, wie mit gezielt hergestellten oxidischen Nanomaterialien die technologischen Herausforderungen der Zukunft zu meistern sind. Im Folgenden skizzieren wir kurz aktuelle Trends in der Nanotechnologie, für die oxidische Materialien unverzichtbare Komponenten sind.

Zunächst ist festzuhalten, dass Nanotechnologie und „Lebenswissenschaften“ einander immer stärker durchdringen.^[9,10] Da diese komplexen interdisziplinären Aktivitäten nicht im Zentrum dieses Aufsatzes stehen, sind hier nur einige Anregungen für die weitere Lektüre zusammengefasst:

- Die Nanomedizin gewinnt zunehmend an Bedeutung und erweckt große Hoffnungen für neue therapeutische Ansätze:^[11] dazu gehören die gezielte Zerstörung von Tumoren mit magnetischen Nanopartikeln,^[12] die Herstellung künstlicher Gewebesubstanz^[13] oder modernste Therapiestrategien auf der Basis des Gentransfers.^[14]
- Nanopartikel werden in Zukunft eine wichtigere Rolle in der Nahrungsmittelindustrie spielen, insbesondere bei der Verbesserung von Verpackungs- und Polymermaterialien wie auch in Form von Nanosensoren.^[15]
- In diesem Zusammenhang setzte eine intensive Diskussion um potentielle Gesundheitsgefährdungen durch Nanomaterialien ein, die genaue Untersuchungen des Stoffwechselverhaltens von Nanoteilchen in verschiedenen Organismen erfordern.^[16]

Diese Forschungsgebiete sind eng mit den physikochemischen und technologischen Aspekten der Herstellung und Anwendung von Nanomaterialien verbunden:

[*] Prof. Dr. G. R. Patzke, Dr. Y. Zhou, R. Kontic, F. Conrad
Anorganisch-chemisches Institut, Universität Zürich
Wintherthurerstrasse 190, 8057 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 44-635-6802
E-Mail: greta.patzke@aci.uzh.ch
Homepage: <http://www.patzke.ch>

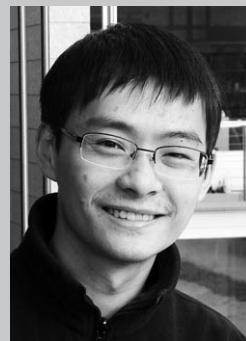
- Die einzigartigen katalytischen^[17] und sensorischen^[18] Eigenschaften von Nanopartikeln eröffnen neue Perspektiven zur Lösung dringender Probleme moderner Industriegesellschaften, insbesondere der Verknappung von Energie-^[19] und Trinkwasserressourcen.^[20] Die dafür erforderlichen neuen Technologien in den Bereichen der Photokatalyse und Energiegewinnung,^[19,21] miniaturisierter Sensoren^[18,22] sowie Festoxid-Brennstoffzellen^[23] und angrenzender Gebiete lassen den Bedarf an Nanomaterialien stark wachsen.
- All diese anspruchsvollen technologischen Einsatzgebiete nanoskaliger Verbindungen erfordern jedoch ein gleichermaßen hochrangiges Repertoire chemischer^[24–27] und biochemisch unterstützter Synthesemethoden,^[28–31] um die Morphologie, Struktur und Zusammensetzung der gewünschten Komponenten genau anzusteuern. Die wichtige Rolle komplexer Oxid-Nanomaterialien als Konstruktionselemente für viele Gebiete der Nanotechnologie ist in vielen Arbeiten genauestens dargelegt worden.^[32–37]
- Um die beeindruckende Vielfalt an Strukturen und die daraus folgenden Eigenschaften oxidischer Materialien konzeptionell auszuschöpfen, bedarf es einer anspruchsvollen Kombination theoretischer und experimenteller Methoden,^[38] die ihrerseits mit den sich immer rascher entwickelnden Produktionsmethoden Schritt halten müssen.^[39] Die Vorhersage von Kristallstrukturen sowie Modellrechnungen auf atomarer Ebene werden in Zukunft eine wichtige Rolle bei neuen Entwicklungskonzepten für Nanomaterialien spielen.^[40]

Der vorliegende Aufsatz konzentriert sich auf die klassischen Oxidtypen, die seit jeher das höchste technologische Interesse erweckt haben. Die moderne Oxidforschung erfährt allerdings eine schnelle Diversifizierung, und diese Einführung wäre unvollständig ohne einen kurzen Ausblick auf kommende Entwicklungen (die allerdings den Rahmen dieses Aufsatzes überschreiten): Oxidmaterialien bieten eine immer größer werdende Vielfalt struktureller Motive,^[41] die von dreidimensionalen Festkörperstrukturen bis hin zu großen molekularen Spezies reicht, zu denen die bedeutsame und kontinuierlich sich vergrößernde Familie der Polyoxometallate gehört.^[42,43] Oxide sind unverzichtbare Bestandteile vieler Hybrid- und Kompositverbindungen,^[44,45] und auch das dynamische und vielfältige Gebiet der Gerüstmaterialien, das von metallorganisch geprägten Verbindungen („metal-organic frameworks“, MOFs)^[47] bis hin zu dichter vernetzten Hybridstrukturen^[48] viele Ausprägungsformen zeigt, wird durch oxidische Komponenten bereichert. Da sogar amorphe Mischoxide von hohem technischem Wert sein können,^[49] bieten oxidische Materialien ein schier unerschöpfliches Zukunftspotential.

Im Mittelpunkt dieses Aufsatzes stehen bewusst die „klassischen“ Oxid-Typen, die unter dem folgenden Blickwinkel diskutiert werden: Wo liegen derzeit die Grenzen für die gezielte Synthese oxidischer Nanomaterialien, und wie weit können wir in ihrem technologischen Einsatz gehen? Es scheint, als bewege sich die präparative Nanochemie derzeit auf einen „Wendepunkt“ zu, da auch nach Jahren intensiver Anstrengungen gewisse grundlegende Probleme ungelöst bleiben. Hierzu gehört insbesondere das detaillierte Verständnis der Nukleations- und Wachstumsmechanismen von



Greta R. Patzke wurde 1974 in Bremen geboren und studierte Chemie an der Universität Hannover. Sie promovierte dort 1999 bei Prof. M. Binnewies und wechselte dann an die ETH Zürich, wo sie im Umfeld von Prof. R. Nesper 2006 habilitierte. Seit 2007 ist sie Assistenzprofessorin (SNF, Tenure Track) am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich. Ihre Forschungsinteressen gelten der Entwicklung neuer Oxid-Materialien und decken ein weites Spektrum ab, das von Nanomaterialien über Polyoxometallate hin zu Hybridverbindungen reicht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf gezielten Synthesestrategien und aktuellen Anwendungsbereichen.



Ying Zhou studierte Materialwissenschaften an der Central South University (China) und am Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics (Chinese Academy of Sciences), wo er 2007 seine Masterarbeit abschloss. Danach wechselte er an die Universität Zürich, wo er 2010 bei Prof. G. R. Patzke promovierte und nun ein Postdoktorat absolviert. Seine Forschungsinteressen gelten der Hydrothermalsynthese, In-situ-spektroskopischen Techniken und der umweltrelevanten Anwendung nanostrukturierter Oxide (siehe den Abschnitt über In-situ-Methoden).



Roman Kontic wurde 1985 in Basel geboren und studierte Materialwissenschaften an der ETH Zürich, wo er bei Prof. M. Textor seinen Mastertitel erhielt. Zurzeit promoviert er an der Universität Zürich bei Prof. G. R. Patzke über die Hydrothermalsynthese nanostrukturierter Übergangsmetalloxide, wobei der Schwerpunkt auf dem Zusammenhang von Struktur, Morphologie und photokatalytischen Eigenschaften liegt (siehe die Abschnitte über Synthese und neue Eigenschaften oxidischer Nanomaterialien).



Franziska Conrad wurde 1981 in Potsdam geboren und studierte Chemie an der Universität Potsdam, wo sie 2008 bei Prof. P. Strauch ihr Diplom erwarb. Während ihres Studiums absolvierte sie ein Forschungspraktikum in Australien (CSIRO Australia, Clayton/Melbourne). Gegenwärtig promoviert sie an der Universität Zürich bei Prof. G. R. Patzke über nanostrukturierte Oxide. Von besonderem Interesse sind dabei die Entwicklung mikrowellen- und ultraschallbasierter Synthesewege (siehe den Abschnitt über Synthesetechniken).

Nanomaterialien, ohne das eine zuverlässige Voraussage von Morphologie und Struktur von Syntheseprodukten nur schwierig möglich ist. Daher wächst auch die Diskrepanz zwischen der ansteigenden Zahl neuer funktioneller Oxide und ihrer Überführung in die entsprechenden Nano-Morphologien. Als Folge davon entsteht eine Kluft zwischen innovativer Forschung an konventionellen makroskopischen Materialien und vergleichbaren Fortschritten auf der Nanoskala.

Jeder Versuch, das dynamische Gebiet oxidischer Nanomaterialien in einem Aufsatz zusammenzufassen, bleibt eine Herausforderung, der wir zunächst mit einer Bestandsaufnahme präparativer Methoden begegnen. Wir beginnen mit bewährten Synthesemethoden in Lösung, schreiten dann zu neuen Ansätzen fort und zeigen am Ende auf, wie diese in zukunftsträchtiger Art geschickt miteinander kombiniert werden können.

Auf der präparativen Ebene vergleichen wir den Stand der Forschung für binäre Oxide mit den Arbeiten zu komplexeren Oxiden, um auf das „synthetische Nadelöhr“ hinzuweisen, das die Einzelkomponenten auf ihrem Weg zu nanoskaligen Mischoxiden überwinden müssen. Abhilfe können hier In-situ-Methoden schaffen. Im darauffolgenden Abschnitt fassen wir einige bahnbrechende analytische Trends der letzten Jahre zusammen. Auch hier werden die Schwierigkeiten aufgezeigt, die immer noch mit der gezielten Organisation verschiedener Kationen in ein wohldefiniertes nanoskaliges Oxid einer gewünschten Morphologie verbunden sind. Diese Betrachtungen werden durch ausgewählte Beispiele für „synergistische“ technische Anwendungen oxidischer Nanomaterialien abgerundet, die demonstrieren, wie neu auftretende Effekte auf der Nanoskala in verschiedenen Gebieten umgehend genutzt werden.

2. Synthese oxidischer Nanomaterialien

Im Laufe der vergangenen Jahrhunderte wurde auf dem Gebiet der Festkörpersynthese von Oxiden und ihren nanoskopischen Ausprägungsformen ein hohes Maß an technischer wie theoretischer Perfektion erzielt.^[50,51] Obwohl diese Methoden besonders im Großmaßstab, wie z.B. bei der Produktion von Keramiken, weithin eingesetzt werden, sind für die gezielte Synthese neuer Nanomaterialien oft spezialisiertere Ansätze nötig. Zu diesem Zwecke ist seit einigen Jahrzehnten ein Repertoire an Techniken in Lösung entwickelt worden, dessen innovatives Potential zur Ansteuerung eines weiten Spektrums oxidischer Nanomaterialien im folgenden Abschnitt diskutiert wird. Wir werden uns hier speziell auf Tieftemperatursynthesemethoden in Lösung konzentrieren sowie auf kombinierte Verfahren mit einem hohen Potential für zeit- und energiesparende technische Prozesse. Für weitere interessante Ansätze zur Nanomaterialsynthese in hochsiedenden, koordinierenden Lösungsmitteln oder durch Aerosol-Flammensynthese sei hier auf Übersichtsartikel anderer Autoren verwiesen.^[52] Die Effizienz von Hochtemperatur- und Gasphasensynthesen zur Herstellung von Nanopartikeln komplexer Oxide wurde bereits an anderer Stelle diskutiert.^[53] Inspirierende Möglichkeiten zur Synthese

komplexer Oxidfilme bietet unter anderem auch die Puls-Laserabscheidung.^[54]

2.1. Hydro- und solvothermale Methoden

Hydro- und solvothermale Techniken gehören zu den am weitesten verbreiteten und beliebtesten Methoden zur Laborsynthese von Nanomaterialien wie auch zu ihrer technischen Produktion.^[24,55–58] Besonders die Autoklaven-Synthesen bieten eine Reihe von Vorteilen, wie Betriebstemperaturen weit unterhalb des Schmelzpunkts der Edukte, eine große Auswahl an Autoklavenmodellen sowie zahlreiche Reaktionsparameter, mit denen die entsprechenden Synthesebedingungen optimiert werden können. Darüber hinaus eröffnen Autoklavenprozesse einen Zugang zu metastabilen Phasen und nanoskaligen Morphologien, die auf konventionellem Wege nur schwer zugänglich sind. Diese experimentelle Flexibilität aber hat auch eine Schattenseite: Da die mechanistischen Grundlagen hydrothermaler Prozesse noch weitgehend zu erforschen und in ein generelles theoretisches Konzept einzubetten sind, ist die vorausschauende Planung dieser Reaktionen eine besondere Herausforderung. Die praktische Relevanz hydrothermaler Methoden für die Herstellung oxidischer Nanomaterialien ist unbestritten, doch stellt der bisweilen geringe Grad an präparativer und morphologischer Kontrolle ihre breite Anwendung noch in Frage. Diese Probleme wurden u.a. durch die Entwicklung zunehmend differenzierter Autoklaventechniken angegangen, welche die kontrollierte Zufuhr von Edukten, Sensorkontrolle und sogar Durchflussreaktoren umfassen.^[24,27,59] Parallel dazu wurden klassische Sol-Gel-Techniken weiter ausgebaut, und sie werden immer häufiger mit hydrothermalen Reaktionen gekoppelt, wobei Umsetzungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln im Zentrum aktueller Forschungsarbeiten stehen.^[60]

Ein großer Anteil der vielen in den vergangenen Jahren veröffentlichten Arbeiten zu Hydrothermalsynthesen war auf die Herstellung oxidhaltiger Nanomaterialien konzentriert, angefangen von den kommerziell relevantesten binären Oxiden (z.B. SnO₂, ZnO, TiO₂) über ternäre und höhere Oxide bis hin zu dem neu erschlossenen Gebiet der metallorganischen Gerüstmaterialien.^[48,61]

Exemplarisch werden im folgenden Abschnitt zunächst neuere Ansätze zur hydrothermalen Morphologiekontrolle von Oxid-Nanomaterialien diskutiert und anschließend mit der anspruchsvollen Synthese komplexer nanostrukturierter Oxide mit zwei oder mehreren Metallkationen verglichen. Einen repräsentativen Überblick über die aktuelle Literatur zu diesem Thema bietet Tabelle 1.

Angesichts der Tatsache, dass bereits die selektive Ansteuerung einer speziellen Oxidphase unter den vielen möglichen Produkten in einem hydrothermalen System schwierig sein kann, ist die zusätzliche Kontrolle über die entstehende Morphologie eine besondere Herausforderung. Ein eleganter Ansatz, der aber nur auf eine begrenzte Auswahl von Zielverbindungen anwendbar ist, geht von der Nutzung anisotroper Strukturelemente als Triebkraft für die Bildung entsprechender Morphologien aus. Verfügt das angestrebte

Tabelle 1: Zusammenstellung neuerer hydrothermaler Synthesewege zu Oxid-Nanomaterialien (in alphabetischer Reihenfolge, von binären zu höheren Oxiden).

Oxid	Lösungsmittel/Additive	Morphologie	Lit.
<i>Morphologiekontrolle</i>			
CeO ₂ , CuO, Co ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , MgO, NiO	Wasser, Glucose	Hohle Mikrosphären aus einzelnen Nanopartikeln	[62]
CuO	Wasser, Natriumcitrat	Nanoblättchen, -stäbchen, -sterne	[69]
Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Wasser, Na ₂ SO ₄ /Na ₂ HPO ₄	Nanoröhren (niedriges Aspektverhältnis)	[64]
Fe ₃ O ₄	Wasser/Ethanol, Ölsäure	Nanowürfel	[70]
MoO ₃	Wasser, saure und ionische Additive	Nanostäbchen	[71]
MoO _x	Ethanol/Wasser, Hexadecylamin	Nanobänder	[72]
SnO, SnO ₂	Wasser (HCl/NaOH)	Nanopartikel, Nanoplättchen (pH-abhängig)	[73]
SnO ₂	Wasser/Ethanol	Nanostäbchen	[74]
TiO ₂	Wasser (NaOH)	Nanostäbchen, Nanoröhren (abhängig von Größe und Struktur des Präkursors)	[75]
TiO ₂	Wasser, HCl oder Essigsäure	Nanopartikel (phasenselektiv)	[76]
VO _x	Aceton, Hexadecylamin	Nanoröhren	[77]
ZnO:Co/Mn	Benzylalkohol/Anisol	Nanopartikel, -röhren, -fasern (abhängig vom Solvensgemisch)	[78]
Bi ₂ WO ₆	Wasser, PEO-PPO-PEO (P123)	Nanopartikel in ringförmiger Anordnung	[79]
Bi ₂ WO ₆	Wasser (NaOH/NH ₃)	Nanoplättchen in blütenförmiger Anordnung	[80]
SrWO ₄	Mikroemulsion: Wasser/Cyclohexan/n-Pentanol/CTAB	Nanopartikel, Nanostäbchen	[81]
W/Mo-Oxid	Wasser, anorganische Additive (Alkalichloride)	Sphärisch-hierarchische Architekturen	[84]
(Erd-)alkalivanadate	Wasser, anorganische Additive	Mikrostäbchen, Fasern	[85]
K _x Mn _{1-y} Co _y O ₂	Wasser	Nanostäbchen, Nanoplättchen in blumenförmiger Anordnung	[82]
KTa _{1-x} Nb _x O ₃	Wasser (KOH), PEG	Nanokristalle	[83]
<i>Verschiedene Metallionen</i>			
Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃	Ethylendiamin/Ethanolamin, KOH	Nanokristalle (20–40 nm, abhängig vom Sr-Gehalt)	[95]
Ba ₂ MTi ₂ Nb ₃ O ₁₅ (M = Nd, Sm)	Wasser, Essigsäure	Irreguläre Morphologie (> 200 nm)	[93]
Ca _{1-2x} (Eu,Na) _{2x} WO ₄	Wasser, HNO ₃ , Zitronensäure, NaOH	Nanopartikel mit unregelmäßiger Form (ca. 20–50 nm)	[94]
Ca _{0.8} Sr _{0.2} Ti _{1-x} Fe _x O ₃	Wasser (KOH); Durchflussreaktor	Quaderförmige Nanokristalle (20–30 nm)	[66]
Ca ₂ Nb _{2-x} Ta _x O ₇	Wasser	Nanopartikel (5–15 nm)	[96]
Ce _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O ₂	Wasser, Harnstoff	Nanopartikel (< 100 nm)	[86]
Co ₂ Zn _{1-x} Fe _x O ₄	Wasser (NaOH), PEG	Nanoteilchen (10–15 nm)	[89]
La _{0.5} Ca _{0.5} MnO ₃	Wasser (KOH)	Einkristalline Nanodrähte (Durchmesser ca. 80 nm)	[65]
La _{1-x} Sr _x MO ₃ (M = Co/Mn)	Wasser (NH ₃), Zitronensäure	Irreguläre Partikelformen (ca. 100 nm)	[88]
La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{2.8}	Wasser, Harnstoff	Agglomerate von Nanopartikeln (45 nm, röntgenamorph)	[91]
LiVMO ₆	Ethanol, N ₂ H ₄	Nanopartikel (50–100 nm)	[90]
Mn _{1-x} Zn _x FeO ₄	Ethylenglycol, Natriumacetat, PEG, PVP, CNTs	Nanopartikel-Agglomerate (ca. 50 nm)	[97]
MoVTeNb (M1-Phase)	Wasser	Nanodrähte (Durchmesser 100–200 nm)	[68]
Y ₂ O ₃ -TiO ₂ -ZrO ₂ (feste Lösung)	Wasser	Nanopartikel (ca. 50 nm)	[92]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Eu/Ce	Wasser (NaOH); Durchflussreaktor	Nanopartikel (60–200 nm, abhängig vom Eu-Gehalt)	[67, 87]

Produkt über keine entsprechenden strukturellen Eigenschaften, so kann man die Reaktion extern durch den Einsatz von Additiven in eine morphologische Richtung dirigieren. In der Hydrothermalsynthese hat sich hierzu eine Vielzahl organischer Verbindungen bewährt, unter denen die Naturstoffe und Polymere sich als besonders breit anwendbare und leicht verfügbare Werkzeuge zur Formgebung von Oxiden auszeichnen. Ein eindrucksvolles Beispiel ist die Synthese hohler oxidischer Mikrokapseln in Gegenwart von Polysacchariden (Abbildung 1).^[62] Im Laufe der hydrothermalen Synthese werden zunächst Kohlenhydrat-Mikrokugeln als Template gebildet, die über ihre zahlreichen hydrophilen Reste die Metallionen an ihrer Oberfläche komplexieren. Die Pyrolyse der organischen Komponenten hat die Bildung verschiedenartiger Oxid-Hohlkugeln zur Folge (Fe₂O₃, NiO, Co₃O₄, CeO₂, MgO, CuO), und es ist zu erwarten, dass diese

flexible Synthesestrategie auch auf andere Oxidsysteme angewendet werden kann.^[62]

Anorganische Template sind eine weitere sehr interessante Möglichkeit, die Morphologie von Oxiden im Zuge einer Hydrothermalreaktion zu steuern. Dies kann u. a. durch die Wechselwirkung von Ionen mit speziellen Kristallflächen des wachsenden Nanopartikels geschehen, oder aber durch den selektiven Einbau von Additiv-Ionen in offene Bereiche der Struktur. Dieses Prinzip wurde in einer unserer Studien zur hydrothermalen Bildung hexagonaler Alkalifolwamate in Gegenwart von Alkalichloriden illustriert:^[63] Während die kleineren Alkalikationen (Li⁺, Na⁺, K⁺) die Bildung von Nanostäbchen und -fasern begünstigen, tritt in Anwesenheit der größeren Spezies (Rb⁺, Cs⁺) eine hierarchische Organisation kleinerer Nanostäbchen in zylindrische und sphärische Arrangements auf. Interessant ist hierbei die Flexibilität des

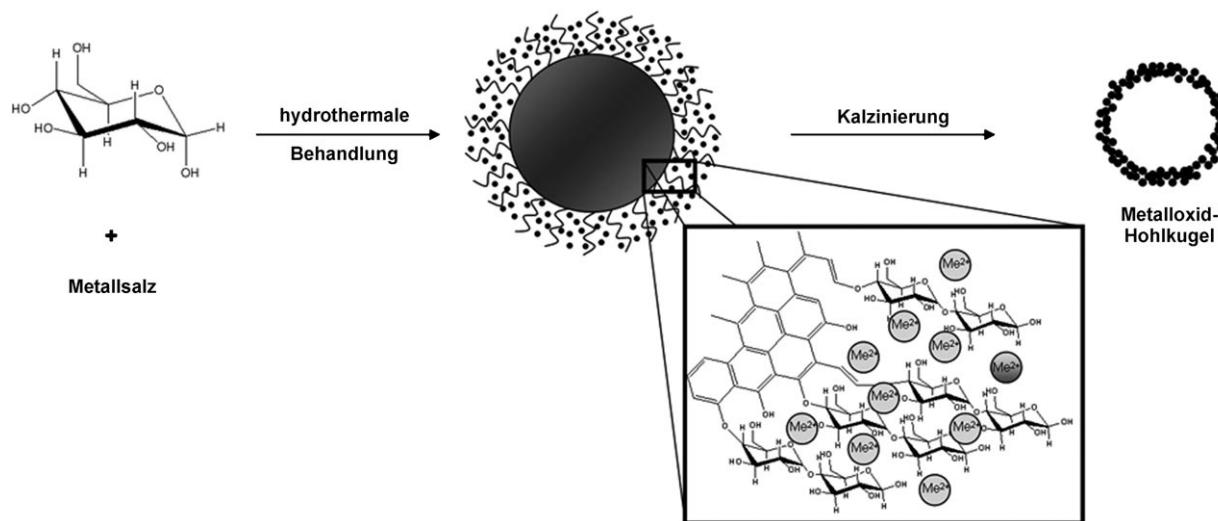


Abbildung 1. Hydrothermalsynthese mikroskaliger Oxid-Hohlkugeln durch Templantsynthese mit Polysacchariden. Die hydrophilen Ankergruppen des polymeren Templants dirigieren die Organisation der Metallionen in sphärische Architekturen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [62]. Copyright 2010 American Chemical Society.

hydrothermalen Synthesewegs, der alleine durch Variation des Alkalizations unterschiedliche nanoskalige Morphologien eines technisch interessanten Oxid-Typs hervorbringen kann (die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen werden in Abschnitt 3 diskutiert). Ein eindrückliches Beispiel für die synergistische Wechselwirkung zweier anorganischer Additive ist die Hydrothermalsynthese einkristalliner α - Fe_2O_3 -Nanoröhren mithilfe von Natriumsulfat und Natriumphosphat. Zunächst initiieren die Phosphationen einen anisotropen Wachstumsprozess entlang der c -Achse durch selektive Adsorption an den entsprechenden Kristallflächen. Darüber hinaus kann eine hohe Konzentration an komplexierenden Ionen in Lösung Dissoziationsphänomene an den ungeschützten Enden der wachsenden spindelähnlichen Strukturen bewirken. Das dadurch entstehende Wechselspiel

von Auflösung und selektiver Adsorption führt schlussendlich zur Bildung der tubularen α - Fe_2O_3 -Nanostrukturen (Abbildung 2).^[64] Diese sind morphologisch eher robust und können daher durch thermische Behandlung und nachfolgende Redoxreaktionen in H_2/Ar -Atmosphäre oder an der Luft in Nanoröhren aus Fe_3O_4 oder γ - Fe_2O_3 überführt werden.

Obwohl die Hydrothermalsynthese der technisch bedeutsamsten binären Oxidmaterialien inzwischen weitestgehend standardisiert ist, gestaltet sich die gezielte Herstellung komplexerer Oxide aus mehreren Präkursoren unter Beachtung der Morphologie generell deutlich schwieriger. Ein aus dem intensiv bearbeiteten Gebiet der Perowskit-Materialien ausgewählter Syntheseweg verdeutlicht, wie dies mit drei unterschiedlichen Kationen gelingen kann, die in der nanostrukturierten Zielverbindung, dem orthorhomischen

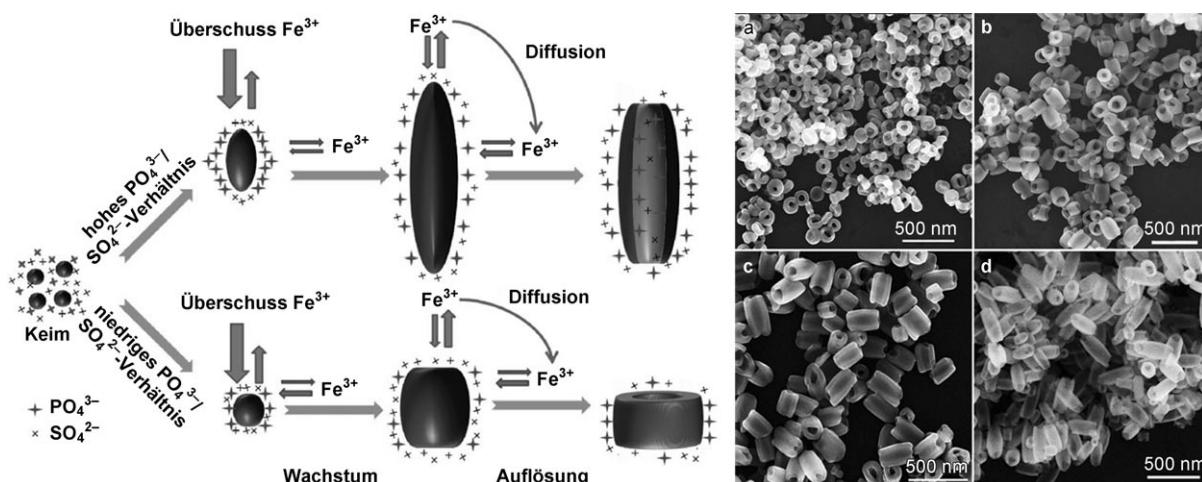


Abbildung 2. Links: Reaktionsschema zur Verdeutlichung des Einflusses der Phosphat- und Sulfatkonzentration auf die Bildung von Hämatit-Nanoröhren. Rechts: SEM-Aufnahmen von α - Fe_2O_3 -Nanoröhren in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration: a) 0.1 mM, b) 0.36 mM, c) 0.5 mM und d) 0.6 mM (die Konzentrationen von Fe^{3+} und Sulfationen wurden jeweils konstant bei 20 mM bzw. 0.55 mM gehalten). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [64]. Copyright 2010 American Chemical Society.

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, vereinigt werden.^[65] Hierzu wurden zwei manganhaltige Präkursormaterialien (KMnO_4 und MnCl_2) mit Lanthan- und Calciumnitrat bei höheren Reaktionstemperaturen (275°C) in einem Stahlautoklaven miteinander zu einkristallinen Nanodrähten mit Durchmessern von 80 nm und Längen im Bereich einiger Mikrometer umgesetzt. Eine ähnliche Kombination von Ausgangsstoffen (Metallnitrate und TiO_2) wurde für die Durchfluss-Synthese von $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1\text{--}0.3$) in wässriger Lösung unter überkritischen Bedingungen eingesetzt.^[66] Dieses Verfahren liefert nach sorgfältiger Optimierung des pH-Werts, des Eisengehalts und der Temperatur die gewünschten Nanopartikel mit Perowskitstruktur (ca. 25 nm Durchmesser).

Unter der Vielzahl ternärer Oxide ist die Klasse der Granate von besonderer technischer Bedeutung, sodass vor kurzem auch für $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Yttrium-Aluminium-Granat, YAG) eine überkritische Durchflussherstellung berichtet wurde, die zur Bildung ca. 80 nm großer Partikel führt, die mit 10 Atom-% Eu^{3+} dotiert werden können.^[67] Wiederum wurde hier eine basische Lösung von Metallnitraten verwendet, deren Injektion in den Reaktor bei 280 bar und 400°C das nanoskalige Produkt lieferte.

Die präparative Kontrolle über Multi-Oxid-Systeme ist eine unabdingbare Voraussetzung für die Entwicklung neuer Katalysatoren. Dass Hydrothermalprozesse den hier benötigten Grad an Selektivität liefern können, zeigt die Herstellung von MoVTeNb -Oxid-Nanoteilchen (M1-Phase), die nach sorgfältiger Parameteroptimierung (u.a. Reaktionszeit und -temperatur, Reaktorauskleidung und Rührwerkseinstellung) gelang.^[68] Mithilfe von XANES/EXAFS-Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Hydrothermalreaktion der entscheidende Schritt zur Bildung einer homogenen Phase aus den fünf verschiedenen Kationen ist. Das für katalytische Anwendungen benötigte kristalline Produkt wird in einem nachfolgenden Schritt durch thermische Behandlung bei 550°C gewonnen.

Zusammenfassend sind hydrothermale Prozesse aufgrund ihrer ebenso einfachen wie flexiblen und kostengünstigen Handhabung zunehmend attraktiver für die Herstellung oxidischer Nanomaterialien geworden und sind zudem besonders für Verfahren im Sinne der „Grünen Chemie“ geeignet. Obwohl noch viele Fragen zu ihrem theoretischen Hintergrund unbeantwortet bleiben, werden dennoch die präparativen Grenzen der hydrothermalen Methode immer stärker in Richtung komplexer Verbindungen verschoben, da der Mangel an Voraussagbarkeit durch umfangreiche empirische Feldstudien kompensiert werden kann, die aufgrund der verhältnismäßig einfachen technischen Voraussetzungen eine rasche Optimierung der Reaktionsparameter erlauben. Dennoch bleibt der „black box“-Charakter dieser Technik ein grundsätzliches Problem, für das mögliche Lösungen in Abschnitt 3 diskutiert werden.

2.2. Mikrowellensynthesen

Wie im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt, bringt die leichte Handhabbarkeit von Hydrothermalsynthesen auch einige Nachteile mit sich. Einer von ihnen ist die lange Auf-

heizphase zu Beginn der Reaktion, die zu unregelmäßigen Temperaturprofilen innerhalb des Autoklaven führen kann. Mikrowellen-Solvothermalverfahren (MW-ST) vermeiden diese Schwierigkeiten durch die schnelle und homogene Aufheizung der Reaktionsmischung auf die gewünschte Temperatur (Abbildung 3). Dies eröffnet neue Möglichkeiten

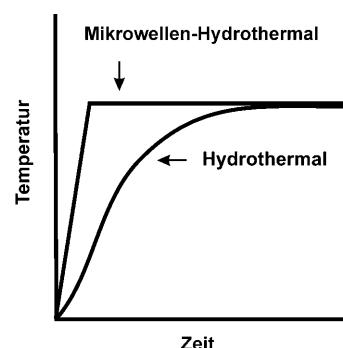


Abbildung 3. Vergleich der Heizraten für konventionelle Hydrothermal-synthesen und mikrowellengesteuerte Prozesse (Wiedergabe nach Lit. [100]).

für energie- und kostensparende Herstellungsverfahren von Nanomaterialien.^[98,99] Hinzu kommt, dass dieses auf dem neuesten Stand der Technik befindliche Verfahren infolge einer merklichen Beschleunigung der Kristallisationskinetik zeitsparend ist und den Zugang zu neuartigen oder anderweitig schwer herstellbaren Phasen gestattet.^[100]

Die Effizienz von Mikrowellen bei der Optimierung organischer Reaktionen wie auch Festkörperreaktionen ist weithin demonstriert worden.^[101,102] Zur Erklärung dieses Effekts wurden verschiedene Hypothesen herangezogen: Neben der generellen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch schnelles und einheitlicheres Heizen verändert Mikrowellenstrahlung die Assoziationsprozesse zwischen reaktiven Spezies und führt u.a. zu Überhitzungssphänomenen. Weiterhin besteht eine höhere Reaktivität in mikrowellengestützten Prozessen durch die Bildung von „hot spots“ und das verbesserte Löslichkeitsverhalten von Edukten.^[101]

Im Folgenden wird zunächst die rasche Entwicklung von MW-ST-Techniken für die Synthese von ZnO , SnO_2 und TiO_2 als wichtige nanotechnologische Komponenten illustriert, gefolgt von einem Ausblick auf die MW-ST-Synthese anderer interessanter Oxidmaterialien. Für eine Zusammenfassung der neueren Literatur sei auf Tabelle 2 verwiesen.

Auf dem Gebiet der Nanochemie ist ZnO aufgrund seiner herausragenden optischen und elektronischen Eigenschaften eines der bestuntersuchten Oxide, sodass es auch vielfach mit MW-ST-Methoden hergestellt wurde.^[103–106] Unter den zahlreichen auf diesem Gebiet veröffentlichten Arbeiten zeigt eine neuere Studie zur MW-ST-Synthese von ZnO -Nanopartikeln in nichtwässrigen Medien die Vorteile der mikrowellengesteuerten Herstellung gegenüber der konventionellen Hydrothermalsynthese klar anhand kinetischer Untersuchungen auf.^[103] Die direkte Korrelation der Kinetik der organischen Nebenreaktionen mit der Wachstumsgeschwindig-

Tabelle 2: Synthese binärer Oxid-Nanomaterialien mit Mikrowellen-Hydrothermaltechniken (MW = Mikrowellen, ST = solvothermal, HT = hydrothermal, vgl. Diskussion in Abschnitt 2.2).

Oxid	Technik	Morphologie/Bemerkungen	Lit.
ZnO	Nichtwässrige Sol-Gel-MW-Route	Kinetische Korrelation zwischen dem organischen Reaktionsprozess und dem ZnO-Partikelwachstum	[103]
	MW-ST mit Ethylenglycol	Faserbündel, blumenähnliche Morphologien und Mikrosphären (abhängig von der thermischen Behandlung)	[105]
	Co-dotiertes ZnO-MW-ST mit Ethylen-glycol	Nanopulver (Partikelgröße < 50 nm)	[106]
	MW-ST mit Ethylenglycol	Verschiedenartige ZnO-Nanopartikel (Stäbchen, Sphären, erdnussförmig ...) in Abhängigkeit vom Ethylenglycolgehalt	[107]
	MW-HT und MW-ST, verschiedene Edukte und Solventien/Additive	Weites Spektrum von Nanopartikeln (Stäbchen, Nadeln, Scheiben, stern- und kugelförmig ...)	[108]
	MW-Synthese mit Triethanolamin als Additiv	Sphärische, himbeerförmige und hohlkugelartige Nanostrukturen durch Selbstorganisation ionischer Zn ²⁺ -Komplexe	[109]
	MW-ST mit Hexamethylentetramin (HMT)	ZnO-Stäbchen in verschiedenen Anordnungen durch orientiertes Wachstum	[145]
	MW-HT	Zinkit-Struktur	[146]
	MW-Synthese mit Hydrazin und NH ₃	Blumenartige Morphologie in Gegenwart von Hydrazin und spärliche Wurtzit-Partikel mit NH ₃	[147]
	MW-HT	Nanonadeln auf flexilem Substrat (Teflon) bei Zusatz von AlCl ₃	[148]
TiO ₂	MW-HT in verdünnter HCl	Rutil, Shuttle-ähnliche Morphologie	[110]
	MW-HT ausgehend von kolloidalen TiO ₂ -Suspensionen	Sphärische (10 nm) und nadelförmige Partikel (100×10 nm)	[111]
	MW mit EtOH und Essigsäure	Selektive oder gleichzeitige Bildung von Anatas und Rutil	[113]
	MW-HT mit Harnstoff und TiOCl ₂	Agglomerierte sphärische Anataspartikel (10 nm)	[114]
	MW-HT	Nanoröhren, innere Porendurchmesser ca. 4 nm und BET-Oberflächen bis 360 m ² g ⁻¹	[116]
	MW-HT	Nanoröhren; Anatas, Rutil oder Mischphasen, Durchmesser 8–12 nm und Längen bis zu 200–1000 nm	[117]
	MW-HT	Anatas, Kristallitgröße 5 nm, hohe BET-Oberfläche	[118]
	Sol-Gel-MW, nichtwässriges Medium	Anatas, plättchenförmig, 15 nm	[119]
	MW-HT	Mischphasen, nach längerer Reaktionszeit sphärische und nadelförmige Rutilpartikel	[121]
SnO ₂	Mikrowellen-Flash-Synthese	Nanopartikel (ca. 5 nm), hohe BET-Oberfläche	[124]
	MW-Synthese im wässrigen Medium	Sphärische Partikel von ca. 10 nm Größe, plättchenartige Partikel oder pseudosphärische Morphologie (Durchm. 26–34 nm)	[125]
	Tauchbeschichtung mit kolloiden Suspensionen, aus MW-Synthese	Dünne SnO ₂ -Filme	[126]
	MW-HT	Cassiterit-Struktur, ca. 25 nm, facettierte, quasi-quadratische Kristalle	[127]
	Sol-Gel-MW	In-situ-Bildung von amorphem Kohlenstoff aus der Zersetzung der Citrat-Edukte (Partikelgröße 15–18 nm)	[128]
	MW-ST	Mikroporöse Kugeln (Durchmesser ca. 4 nm)	[129]
	MW unter Rückfluss (Wasser und Harnstoff)	Nanopartikel (ca. 3 nm)	[130]
BaTiO ₃	MW-HT	Spärische Partikel mit Durchmessern zwischen 30 und 100 nm	[115]
Bi ₂ WO ₆	MW-HT	Nanoplättchen, photokatalytische Aktivitätsmessungen ($\lambda > 400$ nm)	[135]
CoO, ZnO, Fe ₃ O ₄ , MnO, Mn ₃ O ₄ , BaTiO ₃	MW-ST in Benzylalkohol	Verschiedene Partikelmorphologien und Uniformitätsgrade	[133]
α -Fe ₂ O ₃	MW-HT	Nanoringe; Außendurchmesser 100 nm und Innendurchmesser zwischen 20 und 60 nm	[132]
In ₂ O ₃ :Sn	MW mit Polyolen	Nanopartikel (Durchschnittsgröße ca. 17 nm)	[123]
La ₂ W _{2-x} Mo _x O ₉	MW-Synthese mit ultrareinem graphitiertem Kohlenstoff	Detaillierte Strukturuntersuchungen im festen Zustand und MW-Synthesestudien	[136]
Mo-V-Te-Nb-O	MW-HT	Kleine zylinderförmige Kristallite, katalytische Studien	[144]
TiO ₂ -SiO ₂	Mikrowellen-induzierte Verbrennung	Anatas-Nanopartikel (10–20 nm)	[134]

keit der entstehenden ZnO-Kristallite erlaubt eine elegante Verfolgung des Reaktionsfortschritts und somit einen quantitativen Vergleich mit der langsamer ablaufenden klassischen Hydrothermalsynthese (Abbildung 4).

Zieht man die Tatsache in Betracht, dass MW-ST-Prozesse noch deutlich mehr Reaktionsparameter als ihre konventionell-hydrothermalen Pendant beinhalten, ist die Notwendigkeit methodologischer Untersuchungen offensichtlich,

um ihr Synthesepotential voll auszuschöpfen. So übt oft die Mikrowellenleistung einen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie der Produkte aus, wie die MW-ST-Synthese hierarchischer ZnO-Nanostrukturen in einem Wasser/Ethyenglycol(EG)-Medium zeigt.^[105] An diesem System wurde darüber hinaus die Bedeutung der Zusammensetzung des Solvensgemisches aufgezeigt:^[107] Ein höherer Volumenanteil von EG setzt die longitudinale Wachstumsgeschwindigkeit der ZnO-Teilchen herab, sodass ihre Form von hexagonalen Prismen hin zu erdnussförmigen Partikeln variiert werden kann. Die beobachtete Steigerung der photokatalytischen Aktivität der Produkte ist ein weiterer Vorteil dieser Syntheseroute.

Eine beeindruckende Bandbreite von ZnO-Morphologien konnte mit einer MW-ST-Route bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und schwachen Mikrowellenleistungen (50 W, 90 °C) in Kombination mit einem Reifungsprozess angesteuert werden (Abbildung 5).^[108] Als entscheidende Parameter zur Morphologiekontrolle erwiesen sich hierbei Edukte, oberflächenaktive Agentien und die Altersungszeit. Das generell recht weite Parameterfeld von mikrowellenunterstützten Prozessen wird auch angesichts einer jüngst beschriebenen Synthese von ZnO-Nanostrukturen

durch Selbstorganisation in Gegenwart von Triethanolamin (TEA) ersichtlich, bei der TEA eine doppelte Funktion zur Einstellung des pH-Werts wie auch als oberflächenwirksames Agens erfüllt. Mithilfe des pH-Werts kann hier die resultierende Morphologie zwischen himbeerartigen Aggregaten und Hohlkugeln variiert werden, wobei beide Produkttypen innerhalb einer bemerkenswert kurzen Zeitspanne von 90 s gebildet werden.^[109]

Der weite Anwendungsbereich von TiO₂, der vom täglichen Leben (z. B. in Farben und Kosmetika) bis hin zu technischen Anwendungen an vorderster Front (wie in Photokatalysatoren, Gas-Sensoren oder selbstreinigenden Oberflächen) reicht, ist durch eine einzigartige Kombination von Eigenschaften dieses Oxidmaterials bedingt: Es zeichnet sich durch Ungiftigkeit, geringe chemische Reaktivität und hervorragende optische Eigenschaften aus. Dies führte zu einem kontinuierlichen Anstieg der Mikrowellen-basierten Zugänge zu TiO₂-Nanopartikeln über die vergangenen Jahre hinweg.^[110–119] Hierbei wurde insbesondere das Wechselspiel der Bildung von Rutile und Anatas in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur, Mikrowelleneinstrahlung und Zusammensetzung des Lösungsmittels detailliert untersucht.^[113]

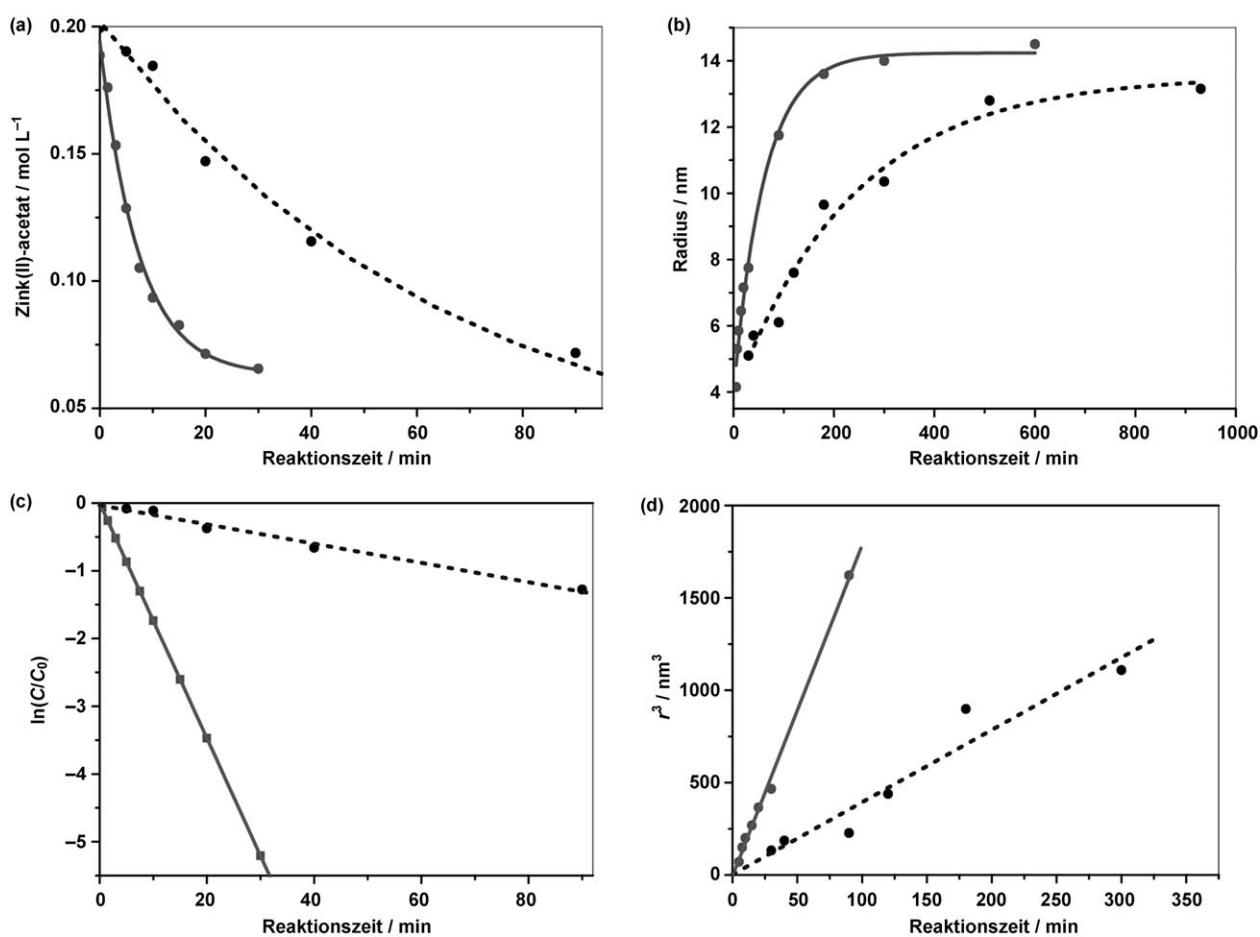


Abbildung 4. Vergleich der Bildung von Benzylacetat (a, c) und ZnO (b, d) mittels Mikrowellensynthese (durchgezogen) und konventionellen Synthesemethoden (gepunktet) bei 120°C. a) Zinkacetatkonzentration gegen Reaktionszeit, c) dazugehörige Reaktionskinetik erster Ordnung. b) Radius der ZnO-Nanokristallite gegen Reaktionszeit, d) r^3 gegen Zeit nach dem LSW(Lifshitz-Slyozov-Wagner)-Modell. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [103]. Copyright 2010 American Chemical Society.

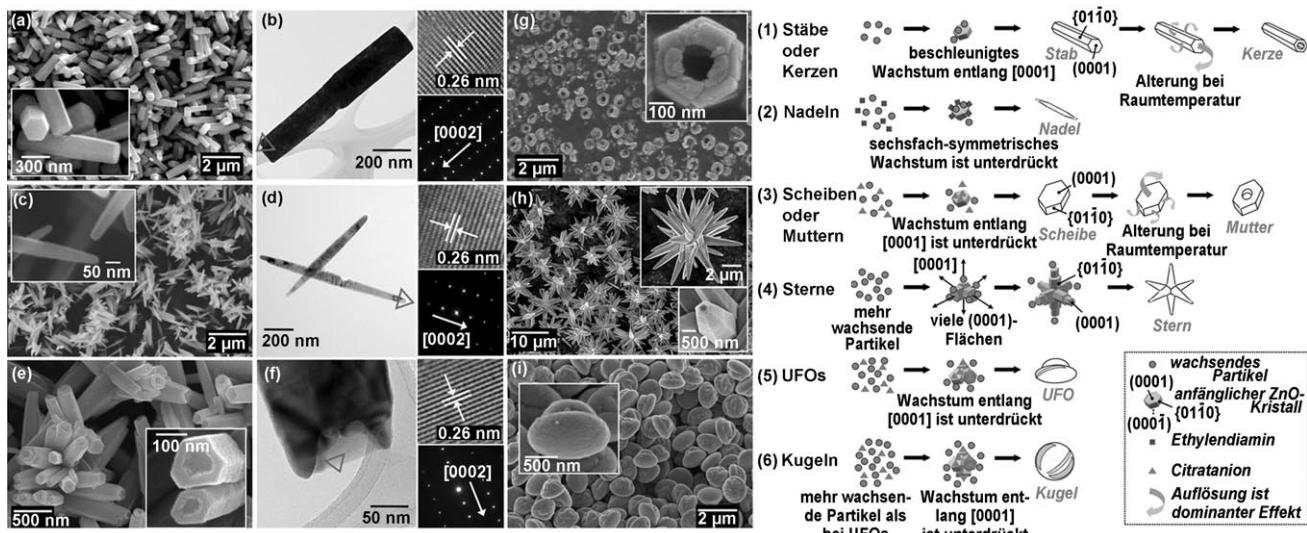


Abbildung 5. Links: Repräsentative SEM- (a, c, e, g-i), TEM- (b, d, f) und SAED-Aufnahmen (Einschübe in b, d, f) zur MW-ST-unterstützten Morphologiekontrolle von ZnO. Rechts: Wachstumsmodelle für die einzelnen Partikelformen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [108]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Beide Modifikationen können im Prinzip entweder gleichzeitig oder selektiv innerhalb weniger Minuten durch Mikrowelleneinstrahlung erhalten werden. Obwohl organische Lösungsmittel das Repertoire der Mikrowellen-Techniken deutlich erweitern,^[113] ist die Reaktionsführung in wässrigen Medien vom ökologischen wie ökonomischen Standpunkt deutlich vorzuziehen.^[120] Dennoch zeigt ein Vergleich verschiedener mikrowellenunterstützter Routen zu nanoskaligem TiO₂,^[113, 121] dass die entstehende Phase und ihre Morphologie mit leichten Änderungen in der Lösungsmittelzusammensetzung deutlichen Veränderungen unterliegen. Daher gibt es bislang kein „Patentrezept“ für die gezielte MW-ST-Herstellung von Anatas bzw. Rutil, sodass nun genauere mechanistische Studien und Parameteruntersuchungen zu diesem Thema erforderlich sind (zur Diskussion entsprechender Strategien sei auf Abschnitt 3 verwiesen).

Ein weiterer Parameter, den es bei der hydrothermalen Herstellung von TiO₂-Materialien zu optimieren gilt, ist die spezifische Oberfläche des Produktes. Das komplexe Wechselspiel zwischen den vielfältigen Planungsoptionen in einer MW-ST-Synthese und den resultierenden Materialeigenschaften wird in einer Arbeit zur Herstellung titanhaltiger Nanoröhren und Nanofasern besonders deutlich.^[116] Mittels konventioneller Hydrothermalsynthese wird nanotubuläres Trititanat mit einer hohen Oberfläche ($360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und internen Porendurchmessern um 4 nm erhalten. Obwohl der Wechsel auf eine MW-ST-Synthese die Produktoberfläche durch die Bildung von Anatas-Nanofasern mit geschlossenen Enden verringert, hat doch die Änderung der Phase von Trititanat nach Anatas eine deutliche Erhöhung der photokatalytischen Aktivität zur Folge.

SnO₂ ist ein intensiv untersuchter n-Halbleiter mit einer weiten Bandlücke, dessen interessante Kombination chemischer, optischer und elektronischer Eigenschaften ein beeindruckendes Spektrum an Anwendungen zur Folge hat, zu denen Katalysatoren, Isoliermaterialien, transparente Elek-

troden für Solarzellen, optoelektronische Geräte, LCD-Displays und stabile Gassensoren für die Detektion hochentzündlicher oder toxischer Gase gehören. Daher wurden von verschiedenen Forschungsgruppen weltweit mikrowellenunterstützte Synthesen für SnO₂ beschrieben.^[122–130] Eine dieser Studien demonstriert, wie das technische Potential von MW-ST-Verfahren durch die Konstruktion spezieller Mikrowellenöfen ausgeschöpft werden kann, die höhere Feldstärken in den Proben induzieren als die kommerziell erhältlichen Modelle.^[124] Dies hat zur Folge, dass die Reaktionstemperaturen sehr schnell erreicht und die Reaktionszeiten bis hin zu 60 s reduziert werden. Die entstehenden SnO₂-Nanopartikel sind ca. 5 nm groß, und ihre hohen BET-Oberflächen (max. $191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sind besonders für den Einsatz in Gassensoren geeignet.^[124] Auch kann eine Vorbehandlung des Edukts die Effizienz einer MW-ST-Synthese deutlich steigern, wie ein kombiniertes Sol-Gel/MW-ST-Verfahren zur Herstellung von SnO₂-Nanopartikeln zeigt.^[128] Die Zersetzung eines SnCl₂·H₂O/Zitronensäure-Komplexes in kohlenstoffhaltige Spezies ist an der Verkürzung der Reaktionsdauer beteiligt und verhindert die Agglomeration der entstehenden Partikel (Abbildung 6). Dies wird durch entsprechende Referenzexperimente unter Benutzung konventioneller Heizverfahren belegt, mit denen keine SnO₂-Nanopartikel vergleichbarer Qualität erhalten werden konnten. Wie weiter unten im Detail diskutiert wird, beruhen die effizientesten Synthesewege zu oxidischen Nanopartikeln oft auf Kombinationen verschiedener Synthesestrategien, um von den dabei auftretenden „synergistischen“ Effekten zu profitieren.

Die Herstellung kristalliner und mikroporöser Nanomaterialien^[131] ist auch für die weit entwickelte gegenwärtige Nanochemie immer noch eine Herausforderung. Diese wurde z. B. für mikroporöse SnO₂-Nanopartikel durch eine additiv gesteuerte Mikrowellensynthese unter Verwendung von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) gemeistert.^[129] Die genaue Morphologie hängt dabei von der CTAB-Konzen-

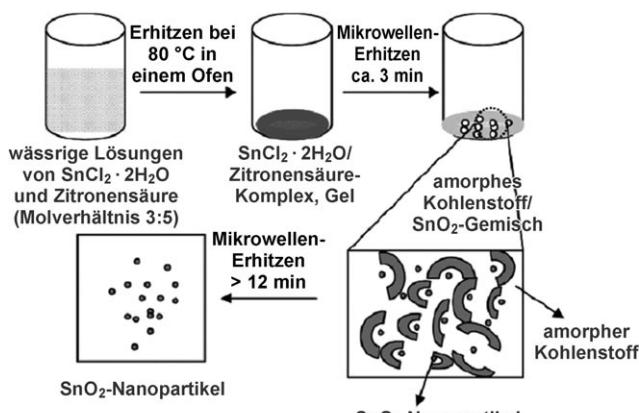


Abbildung 6. Kombination von Sol-Gel- mit MW-ST-Techniken zur Herstellung von SnO_2 -Nanoteilchen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [128]. Copyright 2010 American Chemical Society.

tration ab, und der entscheidende Reaktionsschritt ist die Anordnung von Sn^{4+} -Ionen in Gegenwart der dreidimensionalen Micellen des Additivs. Da dieser Ansatz auch Zink- und Eisenoxide hervorbringt, hat er das Potential, in eine allgemeine mikrowellenbasierte Route zu mikroporösen Materialien ausgebaut zu werden.

Entsprechend werden derzeit mikrowellenunterstützte Zugänge zu einer Vielzahl anderer Oxide entwickelt, und im Folgenden sind einige Beispiele ausgewählt, die den weiten Bereich von Zielverbindungen aufzeigen, der von binären funktionellen Oxiden bis hin zu komplexen ternären Materialien reicht. Hierbei wirft die Bildung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanoringen ein interessantes Licht auf die Überhitzungseffekte wie auch die nicht-thermischen Phänomene, die den Gang einer Mikrowellensynthese beeinflussen.^[132] In diesem Zusammenhang ist die Bedeutung von „hot spots“ für den mikrowelleninduzierten Ablauf von Nukleation, Kristallwachstum und allgemein der Keimbildung intensiv diskutiert worden. Im Falle der neu gebildeten Hämatit-Nanoringe wurde eine sequentielle Nukleation, Aggregation und Auflösung als mechanistisches Modell vorgeschlagen, in dessen letztem Schritt die Selbstorganisation der Nanoscheiben in Nanoringe stattfindet (Abbildung 7). MW-ST-Techniken in nichtwässrigen Medien zeichnen sich durch besondere Vielseitigkeit aus, sodass sie z.B. die Synthese binärer und ternärer Oxid-Nanopartikel (CoO , ZnO , Fe_3O_4 , MnO , Mn_3O_4 und BaTiO_3)^[133] binnen einer Minute ermöglichen. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Oxidgemische wurden darüber hinaus ebenfalls mit MW-ST-Methoden erzeugt, da sie die exzellenten Halbleiter- und Katalysatoreigenschaften von TiO_2 mit der chemischen und mechanischen Belastbarkeit von SiO_2 kombinieren. Die erhaltenen Kompositmaterialien werden als Photokatalysatoren für die Wasserstoffherstellung durch künstliche Photosynthese wie auch in Antireflex- und Schutzbeschichtungen eingesetzt. Für die gezielte Herstellung Anatas-haltiger $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Materialien sind die MW-ST-Ansätze den konventionellen Synthesewegen deutlich vorzuziehen, wie neueste Studien auf diesem Gebiet belegen.^[134] Ein weiterer vielversprechender oxidischer Photokatalysator, dessen Leistungsfähigkeit durch Nanostrukturierung auf dem MW-ST-Wege



Abbildung 7. Bildungsweg von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanoringen (oben) sowie die entsprechenden SEM- und TEM-Aufnahmen (unten).^[132]

gesteigert wird, ist Bi_2WO_6 .^[135] Dies erforderte eine sorgfältige Optimierung der Reaktionsparameter (insbesondere von pH-Wert, Konzentration und Temperatur), im Zuge derer sich die Einstrahlungsdauer sowie die Reaktionstemperatur als die wichtigsten Faktoren erwiesen (eine genauere Diskussion der Bildungsmechanismen von Bi_2WO_6 wird in Abschnitt 3 gegeben).

Der wechselseitige Austausch von Wolfram und Molybdän ist allgemein ein praktikabler und wirksamer Ansatz, um oxidische Funktionsmaterialien zu optimieren, und die strukturellen Konsequenzen dieser Substitutionsprozesse wurden an Verbindungen des $\text{La}_2\text{W}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_9$ -Typs^[136] besonders detailliert verfolgt. Dazu wurde eine mikrowellenunterstützte Festphasensynthese dieser Mischoxide entwickelt, die von der Einbettung der Edukte La_2O_3 , MoO_3 und WO_3 in ultrareinen Kohlenstoff ausgeht, der anschließend durch thermische Nachbehandlung (1 h bei 1000 °C) wieder entfernt wurde.^[136]

Um die besondere Eignung von MW-ST-Methoden zur Herstellung von Oxidmaterialien aufzuzeigen, die auf konventionellen Wegen nur schwer zu erhalten sind, haben wir eine Fallstudie aus unseren eigenen neueren Arbeiten ausgewählt. Wir haben nun einen praktikablen MW-ST-Zugang zu kupferhaltigem Galliumoxid vom Spinell-Typ geschaffen, der den zusätzlichen Vorteil der leichten Herstellung von Nanopartikeln bietet, wie kürzlich an kupfersubstituierten ZnGa_2O_4 -Spinellen demonstriert wurde.^[137] Solche Kupfer-Gallium-Spinelle sind sowohl in strukturchemischer wie in technischer Hinsicht von großem Interesse, da sie Cu^{2+} -Ionen enthalten, die den Jahn-Teller-Effekt in einem „inerten“ Galliumoxid-Wirtgitter zeigen. Die Galliumoxid-Matrix ist darüber hinaus ein vielversprechender Ausgangspunkt, um durch gezielte Reduktionsprozesse kontrolliert eingebettete nanoskalige Cu-Katalysatoren zu erzeugen. Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt wurden nur wenige Synthesen für CuGa_2O_4 beschrieben, die auf Festkörper-^[138] oder Sol-Gel-

Verfahren mit anschließender Festkörpersynthese^[139a] basieren und in einem Falle zur Bildung eines Spinglas-Zustands führen.^[139b] Dagegen ist das andere Kupfer-Gallium-Oxid von nennenswerter Bedeutung, Delafossit (CuGaO_2), weitaus leichter zugänglich und kann in Form dünner Filme durch solvothermale Methoden^[140] oder gepulste Laserabscheidung^[141] hergestellt werden. Nachdem unsere ersten Versuche, die Spinellphase durch die direkte solvothermale Umsetzung von Kupfer- und Galliumsalzen in Ethylenglycol zu erhalten, erfolglos geblieben waren, gingen wir zu einer MW-HT-Strategie über, die mit Cu- und Ga-haltigen Edukten in Gegenwart von Wasser und Ammoniak (25 %) in einem engen pH-Bereich von 10.5 bis 10.7 durchgeführt wurde. Durch diese Feinabstimmung der Reaktionsbedingungen erhielten wir schlussendlich innerhalb weniger Minuten kupferhaltige Galliumoxide mit Spinellstruktur (Abbildung 8)

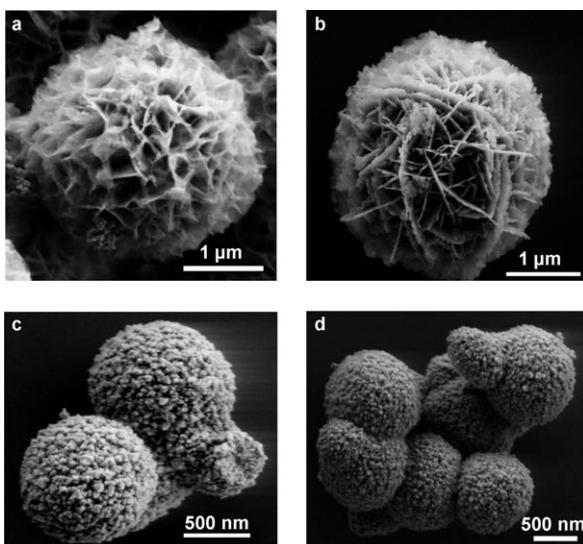


Abbildung 8. Repräsentative SEM-Abbildungen von CuGa_2O_4 -Proben in Abhängigkeit vom Syntheseweg: a) MW-HT-Reaktion bei 130°C , b) HT-Synthese (180°C , 48 h), c) MW-HT-Behandlung bei 180°C und d) Probe (c) nach 2 h Tempern bei 600°C .

bei relativ milden Reaktionstemperaturen. Diese können etwas freier zwischen 150 und 180°C gewählt werden als der pH-Wert der Reaktion, dessen genaue Einstellung eine Voraussetzung für die Bildung der reinen Spinellphase ist. Hinsichtlich der Wahl des Edukts ist der Reaktionsverlauf weniger empfindlich, sodass z. B. Mischungen von Sulfaten und Nitraten gleichermaßen zu phasenreichen Cu-Ga-Spinellen ähnlicher Morphologie führen. Die entstehenden Produkte zeichnen sich durch eine hohe Stabilität gegenüber thermischen Nachbehandlungen aus, da sowohl ihre Phase wie auch ihre Morphologie bis hin zu 700°C intakt bleiben.

Die technische Relevanz der Oxide vom Granat-Typ wurde bereits weiter oben erwähnt, und so wurde Eu-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat (YAG:Eu³⁺) als besonders wichtiger Vertreter nicht nur durch konventionelle Hydrothermalsynthese (siehe oben), sondern auch mit einer Polyol-gesteuerten MW-HT-Synthese erhalten.^[142] Die Parti-

kelgröße wurde dabei durch Verwendung von 1,4-Butandiol gesteuert, das durch Oberflächenstabilisierung das Teilchenwachstum beschränkt und Agglomerationsphänomene verhindert. Auch das Mo-V-Te-Nb-O-Oxidsystem^[68] wurde nicht nur mit Hydrothermal- und Spraytrocknungsmethoden^[143] erschlossen, sondern auch mit Mikrowellenstrahlung als Heizquelle.^[144] Diese Strategie führte schließlich zur Bildung der M1-Phase dieses Systems mit einem interessanten offenen Strukturmotiv und hoher katalytischer Aktivität. Diese bemerkenswerte Selektivität in einem komplexen Oxidsystem zeigt auf eindrückliche Weise das große Potential der mikrowellengestützten Synthese für die einfache wie zuverlässige Herstellung schwer erhältlicher nanostrukturierter Oxide komplexerer Art.

Insgesamt bereichern Mikrowellensynthesen die moderne Materialsynthese durch ihre schnelle und energiesparende Handhabung, die einen direkten Zugang zu Phasen und Morphologien bietet, die sich den konventionellen Techniken nur allzu oft entziehen. Dies macht sie zu einer vielversprechenden technischen Option für die zukünftige Herstellung von Nanomaterialien in größerem Umfang. Dennoch bleibt festzuhalten, dass der theoretische Hintergrund der mikrowellengestützten Verfahren noch weit weniger gut verstanden ist, als dies für die ebenfalls herausfordernde klassische Hydrothermalsynthese der Fall ist. Daher eröffnet die In-situ-Verfolgung mikrowellenunterstützter Prozesse und die Untersuchung ihrer speziellen Phänomene (wie der „hot spots“) ein noch weithin unerschlossenes Forschungsfeld, das viel Raum für analytische und experimentelle Kreativität bietet.

2.3. Sonochemische Methoden

In sonochemischen Reaktionen werden chemische Prozesse durch Ultraschallbestrahlung – typischerweise im Frequenzbereich von 20 kHz bis 500 MHz – eingeleitet oder ausgelöst. Obwohl Ultraschalleffekte (im folgenden mit US abgekürzt) bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts erstmals beschrieben und seither weithin für Reinigungsprozesse eingesetzt wurden, erwachte das Interesse an ihrem präparativen Einsatz erst in den 1980er Jahren.^[149] Die durch Ultraschall ausgelösten chemischen Effekte sind auf Kavitationsphänomene zurückzuführen: Schallwellen bewegen sich in Form alternierender Kompressions- und Verdünnungsfronten durch Flüssigkeiten. Wenn die Ultraschallstärke hoch genug ist, überwiegt die verdünnungsbedingte Dekompression die zwischenmolekularen Kräfte, sodass kleine Blasen gebildet werden, die rasch wieder kollabieren. Im Laufe dieser Kollapsphase treten mindestens drei verschiedene Reaktionszonen im flüssigen Medium auf: Zum einen erreichen die Zentren der gebildeten Bläschen außergewöhnlich hohe Energiedichten, die zu effektiven lokalen Temperaturen bis zu 5000°C führen und im Moment des Zusammenbruchs Drücke von 1000 bar und mehr aufweisen. Darüber hinaus sind auch die Drücke und Temperaturen an den Grenzflächen von Blasen und Flüssigkeit stark erhöht, wenn auch nicht in gleichem Maße wie in den Innenbereichen. Schließlich wirken auf große Moleküle oder Komplexe in der Umgebung der kollabierenden Bläschen starke Scherkräfte ein.^[149–153]

Brechen die ultraschallinduzierten Bläschen in der Nähe einer ausgedehnten Oberfläche zusammen, so führt dieser anisotrope Vorgang zum Ausstoß eines Flüssigkeitsstrahls mit hoher Geschwindigkeit in Richtung der Oberfläche, der je nach den lokalen Eigenschaften des Materials dessen Erosion oder Bruch hervorrufen kann. Dieser Effekt wird recht häufig verwendet, z.B. für Reinigungsoperationen oder im Bereich der heterogenen Katalyse.^[151–153] Sonochemische Reaktionsgeschwindigkeiten hängen von der Einstrahlfrequenz und der Reaktorgeometrie ab, wie auch von der Ultraschallleistung und der Flüchtigkeit des Lösungsmittels, die ihrerseits die Stärke der Kavitation beeinflusst. Flüchtigere Solventien begünstigen generell häufigere und dabei schwächere Kavitationsprozesse, da die Gasphase einen abfedernden Effekt auf die zusammenbrechenden Hohlräume ausübt. Höhere externe Drücke und niedrigere Temperaturen hingegen erhöhen die Kavitationsstärke. Da gelöste Moleküle als potentielle Nukleationszentren das Einsetzen der Kavitation begünstigen, sollten Reaktionsmischungen vor sonochemischen Experimenten entgast werden. Alternativ kann dieser Einfluss auch durch einen regelmäßigen Gasfluss durch die Reaktionsmischung auf einem konstanten Niveau gehalten werden.^[149, 152, 153] Sonochemische Reaktionen sind für präparative Zwecke allgemein sehr attraktiv, da sie sich durch höhere Reaktionsgeschwindigkeiten sowie die leichte Bildung poröser Materialien und hoher BET-Oberflächen auszeichnen. Die dafür erforderlichen milden Reaktionstemperaturen sind ein zusätzlicher ökonomischer Vorteil. Es ist jedoch zu beachten, dass das Resultat eines sonochemischen Prozesses stark von der verwendeten Ultraschallstärke abhängen kann und die Synthese ausgeprägt anisotroper Verbindungen auf diesem Wege mitunter problematisch ist. In ähnlicher Weise ist oft auch die quantitative Umsetzung der Startmaterialien in kristalline Produkte optimierungsbedürftig.^[154] Tabelle 3 bietet einen Überblick über die vielseitigen sonochemischen Optionen zur Herstellung binärer und ternärer Oxide, und im Folgenden werden einige exemplarische Strategien genauer diskutiert.

Die sonochemische Beschichtung von Textilien mit ZnO- und CuO-Nanopartikeln wurde vor kurzen bereits auf der industriellen Produktionsebene für die biozide Behandlung verschiedener Gewebe umgesetzt. Ausgehend von Acetat-Präkursoren werden Partikel im Bereich von 10–20 nm Durchmesser gebildet, die auch nach mehreren Waschzyklen fest mit den Textiloberflächen verbunden bleiben und ihre antibakterielle Aktivität behalten.^[155]

Die oben beschriebenen Kavitationsprozesse können durch die Verwendung wasserlöslicher Nanopartikel mit gezielt eingestellten hydrophoben Eigenschaften für die Morphologiekontrolle in sonochemischen Reaktionen ausgenutzt werden. Die Luft/Wasser-Grenzfläche der entstehenden Bläschen kann somit im Vergleich zu Tensiden durch höhere Beständigkeit stabilisiert werden.^[156, 157] Der hohe erreichbare Grad an Stabilisierung wurde z.B. für die ultraschallgesteuerte Bildung von Siliciumdioxid-Hohlkugeln eingesetzt.^[158] Mithilfe von CTAB wurde der hydrophobe Charakter der Nanopartikel leicht verstärkt, und NaHCO₃ erhöhte als Additiv den Durchmesser der Kavitationsbläschen. Diese Strategie hatte die Entstehung recht stabiler hohlkugelförmiger

Partikel zur Folge und ist wahrscheinlich auf Kristallisations- und Fusionsprozesse einzelner Nanopartikel im Bereich der Grenzfläche zurückzuführen (Abbildung 9). Dies zeigt das Potential der US-Synthese für die gezielte Überführung individueller Nanopartikel in homogene und wohldefinierte Nanoarchitekturen auf.

Entsprechend wurden Kern-Hülle-Nanokomposite (< 20 nm) vom Fe₃O₄@SiO₂-Typ durch die Injektion verschiedener Edukte in die aktive Reaktionszone direkt unterhalb des Ultraschallgebers hergestellt.^[159] Unmittelbar nach der Zugabe von Fe^{II}- und Fe^{III}-chlorid wurde ein schwarzer Niederschlag gebildet, und dieses Zwischenprodukt wurde magnetisch abgetrennt, gewaschen sowie in Ethanol redispergiert. Im nächsten Schritt wurde durch die entsprechende Injektion von Ethanol/TEOS in die aktive Zone des Ultraschallreaktors daraus das homogene Fe₃O₄@SiO₂-Komposit erhalten. Poröse und hohle Hämatit-Nanokugeln wurden vor kurzem durch die Ultraschallbehandlung von [Fe(CO)₅] in Gegenwart von Kohlenstoff-Nanopartikeln als Hilfsstoffen erhalten.^[160] Diese weisen eine dünne Schicht von amorphem Eisenoxid auf, und nachdem der Kohlenstoff durch Selbstentzündung an der Luft entfernt wurde, verblieben die gewünschten α-Fe₂O₃-Nanokugeln als einziges Produkt.

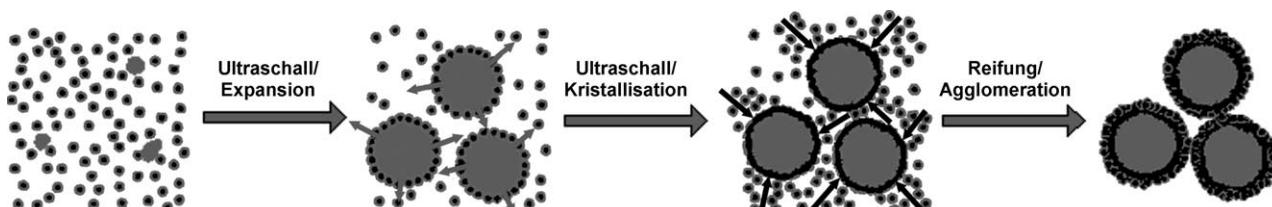
Ein interessantes Beispiel für die US-basierte Synthese ternärer Oxide ist die Herstellung poröser CeVO₄-Nanopartikel aus Cer(III)-nitrat und NH₄VO₃ oder V₂O₅ als Vanadiumquellen.^[161] Die Wahl zwischen diesen Reaktanten erlaubt die Steuerung der Morphologie unter Beibehaltung der Reaktionsbedingungen: Ammoniumvanadat begünstigt die Bildung von Nanostäbchen (Längen um 100 nm, Durchmesser ca. 15 nm) mit BET-Oberflächen von 100 m² g⁻¹. Mit Vanadiumpentoxid hingegen werden sphärische Nanopartikel (ca. 20 nm, BET-Oberfläche 120 m² g⁻¹) erhalten. Die entscheidende Rolle des Edukts bei der Synthese nanostrukturierter Vanadate ist auch in anderen Studien beschrieben worden^[162, 163] und besteht offenbar auch unter den recht drastischen US-Reaktionsbedingungen unvermindert weiter. Ein anderer ultraschallunterstützter Zugang zu ternären Oxiden, in diesem Falle der Spinellphase ZnFe₂O₄, zeigt, wie diese Synthesemethode durch zweiphasige Solvenssysteme weiter optimiert werden kann:^[164] Die Ausgangslösung aus Zink(II)- und Eisen(II)-acetat wurde in einem großen Überschuss von Rapsöl der Ultraschallbehandlung unterzogen. In der ersten Phase der Reaktion wurde die wässrige Lösung der Ausgangsstoffe imminen der Ölphase fein verteilt, und nach längerer Reaktionszeit setzte die Verdampfung der wässrigen Phase infolge eines Temperaturanstiegs ein. Die entstehenden Zinkferrit-Nanopartikel wurden homogen (ca. 4 nm) und in Öl dispergiert erhalten.

2.4. Synthese oxidischer Nanomaterialien in ionischen Flüssigkeiten

Obwohl im Grunde alle Salzschmelzen als ionische Flüssigkeiten aufgefasst werden können, bezeichnet dieser Begriff in der neueren Literatur ihre Vertreter mit Schmelzpunkten unter 100°C, die komplexe organische oder anorganische Ionen enthalten, welche den Kristallisationsvorgang ver-

Tabelle 3: Sonochemische Synthesen oxidischer Nanomaterialien (in alphabetischer Reihenfolge, von binären zu höheren Oxiden).

Oxid	Lösungsmittel, Additiv	Morphologie	Lit.
Bi_2O_3	Wasser (HNO_3/NaOH), PVP	Nanopartikel (100–200 nm)	[165]
CeO_2	$\text{NaOH}(\text{aq})$, PEG	Nanostäbchen (Durchmesser < 10 nm)	[166]
Co_3O_4 , NiO	Wasser/Ethanol (NH_3), CTAB	Agglomerate von Nanopartikeln (100–150 nm)	[167]
Fe_2O_3 (Hämatisit)	Hexadecanol	Hohle Nanokugeln (ca. 10 nm)	[160]
Fe_2O_3	Tetraethylenglycol	Nanopartikel (ca. 50 nm)	[168]
Fe_3O_4	Wasser, SDS	Nanopartikel (ca. 10 nm)	[169]
Fe_3O_4	Wasser/Ethanol (NaOH)	Nanopartikel (15–50 nm, je nach Lösungsmittel)	[170]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	Wasser (HCl/NH_3), Ethanol	Kern-Hülle-Nanopartikel (15–20 nm)	[159]
MnO_2	$\text{LiOH}(\text{aq})$	Nanofasern (Durchmesser 5–10 nm)	[171]
Mn_3O_4	$\text{LiOH}(\text{aq})$	Nanopartikel (50–150 nm, je nach Mn-Edukt)	[172]
MoO_3	Wasser, H_2O_2 , PEG	Nanofasern (Durchmesser < 100 nm)	[173]
SnO	Wasser (HCl/NH_3)	Nanoteilchen unregelmäßiger Größe (ca. 50 nm)	[174]
SiO_2	Wasser, NaHCO_3 , CTAB	Hohlkugeln aus verbundenen Nanopartikeln (10–40 μm)	[158]
TiO_2 (Anatas)	Wasser/Ethanol	Nanopartikel (< 10 nm)	[175]
TiO_2 (Rutil)	Wasser (HCl)	Kurze Nanostäbchen (Durchmesser ca. 50 nm)	[176]
TiO_2 (Rutil)	$\text{NaOH}(\text{aq})$	Nanopartikel-Agglomerate (50–100 nm)	[177]
ZnO	Ethanol (LiOH)	Nanopartikel (5–10 nm)	[178]
ZnO	Wasser, Hexamethylenetriamin	Nanostäbchen (Durchmesser ca. 50)	[179]
ZnO	Wasser/DMF	Nanoscheiben (ca. 300 nm Durchm., 50–100 nm Dicke)	[154]
ZnO:Mg	Tetraethylenglycol (LiOH)	Nanopartikel (< 5 nm)	[180]
Bi_2MO_6 (M=Mo, W)	Wasser	Nanopartikel (100–200 nm)	[181]
BiVO_4	Wasser, PEG	Nanopartikel (50–70 nm)	[182]
CeVO_4	Wasser (NH_3)	Nanopartikel und -stäbchen, je nach Reaktionsbedingungen	[161]
CoCr_2O_4	Wasser (NH_3)	Nanopartikel (30–40 nm)	[183]
CuAl_2O_4	Wasser, Harnstoff	Nanopartikel (10–20 nm)	[184]
$\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$	Wasser, CTAB	Nanostäbchen oder -partikel, je nach Ni-Gehalt	[194]
LiCoO_2	$\text{LiOH}(\text{aq})$	Flockenartige Nanopartikel-Agglomerate (100–200 nm)	[185]
MgAl_2O_4	Wasser/Propanol (NH_3), CTAB	Irreguläre Nanopartikel (ca. 100 nm)	[187]
MMeO_4 (M=Ca, Sr, Ba; Me=Mo, W)	Ethylenglycol	Nanopartikel (15–20 nm)	[188, 189]
MVO_4 (M=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd)	Wasser (NaOH), PEG	Nanoteilchen und -stäbchen (abhängig von M)	[190]
PbWO_4	Wasser, PEO-PPO-PEO (P123)	Hohle spindelförmige Partikel (Durchmesser 200–300 nm)	[186]
ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4	Wasser (NH_3)	Nanopartikel (30 nm bzw. 5 nm)	[191]
ZnFe_2O_4	Wasser/Rapsöl	Nanopartikel (ca. 4 nm)	[164, 192]
ZnWO_4	Wasser/Ethanol, PEO-PPO-PEO (P123)	Kurze Nanostäbchen (Durchm. ca. 20 nm)	[193]

**Abbildung 9.** Wachstum von SiO_2 -Hohlkugeln durch ultraschallgestützte Fusion von Nanoteilchen im Bereich von Kavitationsbläschen.^[158]

langsam. Ionische Flüssigkeiten (ILs) zeichnen sich durch eine Reihe interessanter Eigenschaften aus, z.B. niedrige Viskosität oder hohe chemische bzw. elektrochemische Stabilität (Tabelle 4 enthält ein kurzes Glossar der im Text erwähnten ILs).^[195–198] Hierzu gehören auch die sehr niedrigen Dampfdrücke von ILs, sodass sie aufgrund fehlender Flüchtigkeit und Entflammbarkeit unter Normalbedingungen sehr komfortabel zu handhaben sind. Da eine stetig wachsende

Auswahl von Bausteinen für die Zusammenstellung neuer ionischer Flüssigkeiten zu Verfügung steht, decken diese inzwischen einen weiten Bereich physikalischer und chemischer Eigenschaften ab.^[120] Obwohl ionische Flüssigkeiten in größerem Umfang bereits seit ca. 50 Jahren produziert werden – insbesondere für spezielle Anwendungen in Elektrolyten – wird ihr unerschöpfliches Potential in der chemischen Synthese erst seit gut einem Jahrzehnt erforscht. Diese nur

Tabelle 4: Gebräuchliche Abkürzungen und komplettete chemische Nomenklatur ionischer Flüssigkeiten, die zur Synthese von Oxid-Nanomaterialien eingesetzt werden.

IL-Abkürzung	Chemische Bezeichnung
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid
[Emim][Br]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid
[C ₂ mim][BF ₄]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[C ₄ mim][SO ₃ CF ₃]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat
[C ₄ mim][BF ₄]/[Bmim][BF ₄]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[Bmim][PF ₆]	1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat
[Bmim][Cl]	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	1-Butyl-3-methyl-bis(trifluormethylsulfonyl)imid
[C ₈ mim][BF ₄]/[Omim][BF ₄]	1-Methyl-3-octylimidazoliumtetrafluoroborat
[C ₁₆ mim][Br]	1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumbromid
[MeBu ₃ N][N(SO ₂ CF ₃) ₂]	Methyltributylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
[Bpy][BF ₄]	N-Butylpyridiniumtetrafluoroborat

langsam schwindende Diskrepanz zwischen technischer und präparativer Nutzung eines Mediums ähnelt der im vorangegangenen Abschnitt erwähnten späten Entdeckung der Sonochemie für präparative Zwecke.

Während ionische Flüssigkeiten bereits weithin in der organischen Chemie sowie in der metallorganischen Katalyse eingesetzt werden,^[196–198] steht ihre Implementierung in der anorganischen Synthese noch vergleichsweise am Anfang.^[199]

Angesichts der vielseitigen Einsetzbarkeit von ILs, die unter anderem das Arbeiten bei hohen Temperaturen ohne anspruchsvolle Hochdruckapparaturen oder Reaktionen in polaren und gleichzeitig wasserfreien Medien ermöglichen, ist dies um so erstaunlicher. In Anlehnung an die in Abschnitt 2.2 dargelegten Diskussionskriterien wenden wir uns nun zunächst der IL-basierten Synthese binärer Oxide mit Schwerpunkt auf ZnO, TiO₂ und SnO₂ zu, bevor wir einen Blick auf das komplette methodologische Potential der ILs werfen (siehe auch die Literaturübersicht in Tabelle 5).

Die strukturdirigierenden Eigenschaften von ILs werden anhand der vergleichsweise einfachen Synthese hexagonaler ZnO-Nanopyramiden aus Zinkacetat in einer Mischung von Ölsäure und Ethylendiamin offensichtlich.^[200] Hierbei erniedrigt die ionische Flüssigkeit die Oberflächenenergie der polaren Grenzflächen des zinkhaltigen Edukts, sodass die Bildung der pyramidalen Morphologie begünstigt ist (Abbildung 10).

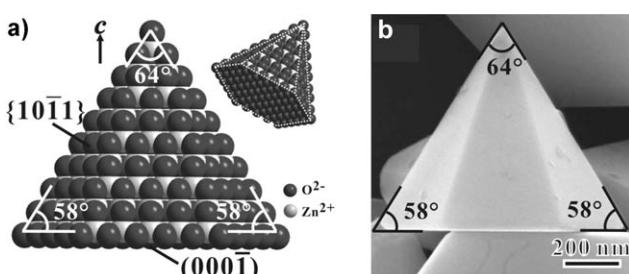


Abbildung 10: Bildung pyramidaler ZnO-Nanopartikel unter dem Einfluss ionischer Flüssigkeiten: a) Wachstumsmodell, b) repräsentative SEM-Aufnahme der Produkte.^[200] Abdruck mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Auch die Reaktionstemperatur ist ein effizientes Werkzeug zur Morphologiekontrolle mit ionischen Flüssigkeiten, das z. B. zur Synthese unterschiedlicher ZnO-Partikel mithilfe eines hydratisierten IL-Präursors (TBAH) genutzt wurde.^[201a] Während bei Raumtemperatur ZnO-Mesokristalle aus nanoskaligen stäbchenförmigen Partikeln entstehen, verändert sich die Morphologie hin zu hohlen Mesokristallen bei steigenden Temperaturen (100 °C). Anders als bei den meisten gängigen Nukleationsprozessen in wässrigen Medien sinkt die Teilchenzahl in den TBAH/Wasser-Gemischen innerhalb der ersten 30 Stunden um vier Größenordnungen ab. Eine leichte Variation dieses Syntheseprotokolls demonstriert darüber hinaus den Einfluss des Gefäßmaterials auf IL-Prozesse, da ZnO-Mesokristalle mit komplexen Morphologien an der Glaswand des Reaktors gefunden wurden.^[201b]

Der direkte Einbau metallhaltiger Edukte in die ionische Flüssigkeit ist eine elegante Kombination zur effizienten Synthese oxidischer Nanomaterialien.^[202,203] Dieser Ansatz wurde in einer neueren Studie zur Herstellung von nanoskaligem ZnO verwendet, indem Zink-Kationen mit neutralen Aminliganden komplexiert und mit einem bewährten organischen Gegenion kombiniert wurden (Schema 1a).^[203] Die Kombination von ILs mit hydrothermalen Methoden eröffnet weitere flexible Zugänge zu verschiedenen Formen von ZnO-Partikeln.^[204] Hierbei ist die Wahl der ionischen Flüssigkeit (IL 1–4, siehe Schema 1) entscheidend für die entstehende Morphologie. Dies wird anhand von Abbildung 11 ersichtlich: Während IL 1 das Wachstum blumenartiger ZnO-Strukturen begünstigt, die aus hexagonalen Prismen mit pyramidalen Enden bestehen, hat die Verwendung von IL 2 die Bildung stäbchenförmiger Partikel zur Folge. Zur Erklärung dieser Phänomene wurde eine mehrfache Funktion der ILs vorgeschlagen, die gegebenenfalls eine Kontrolle des Wachstumsprozesses und die Verhinderung weiterer Agglomerationseffekte durch die Bildung eines Schutzfilms auf der ZnO-Oberfläche beinhaltet.^[204]

Wie bereits weiter oben diskutiert, ist die Differenzierung zwischen Rutil und Anatas (und bisweilen Brookit) ein Prüfstein für jedes Herstellungsverfahren für TiO₂-Nanomaterialien. Da Anatas eine höhere thermodynamische Stabilität für Partikelgrößen unter 20 nm aufweist, wird diese Phase zunächst im Laufe der meisten Synthesen in Lösung gebildet, während Rutil als Hochtemperaturmodifikation meist durch die thermische Umwandlung von Anatas oder Brookit erhalten wird. Vor kurzem wurden jedoch die strukturdirigierenden Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten zur direkten Synthese von Rutil-Nanostäbchen unter Normalbedingungen genutzt.^[205] Hierbei wird die Bildung von Rutil durch eine Wechselwirkung zwischen der TiO₂-Oberfläche und den einsamen Elektronenpaaren einer Imidgruppe der ionischen Flüssigkeit in einem nichtwässrigen Sol-Gel-Prozess ermöglicht. Die Stärke dieser Wechselwirkung mit der (110)-Oberfläche von Rutil überwiegt den entsprechenden Effekt für die Anatas-Form bei weitem, sodass in diesem Falle Rutil bereits bei Raumtemperatur entsteht. Der für die Überführung des amorphen Zwischenprodukts in eine kristalline Phase entscheidende Schritt ist hierbei die Abtrennung der ionischen Flüssigkeit. Die Tatsache, dass diese nicht vollständig gelingt, sodass kleinere IL-Rückstände im Produkt detektierbar sind,

Tabelle 5: Präparative Zugänge zu TiO₂, ZnO und SnO₂ (vgl. Abschnitt 2.4) unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten.

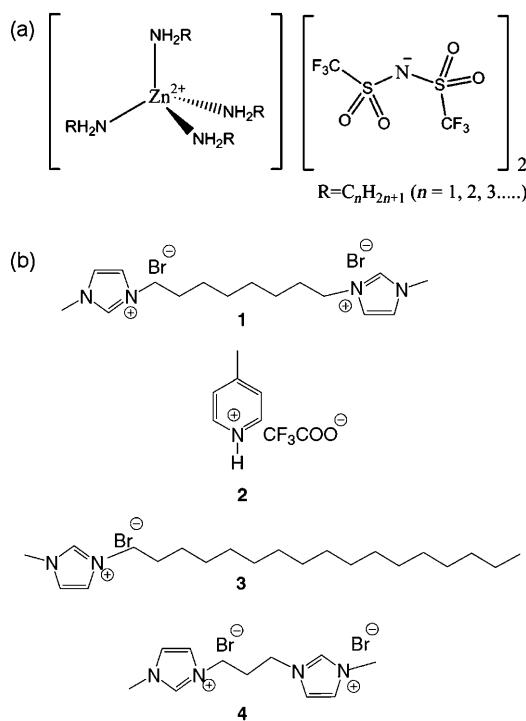
Oxid	Technik	Morphologie/Bemerkungen	Lit.
TiO ₂	Sol-Gel-Synthese mit [Bmim][PF ₆]	Anatas mit hoher BET-Oberfläche und kontrollierter Porosität, hohe thermische Belastbarkeit, keine Anatas/Rutil-Umwandlung	[212]
	Sol-Gel-Synthese mit [Bmim][PF ₆]	Hochporöse Anatas-Modifikation mit guten photokatalytischen Eigenschaften, IL als strukturdirezierendes Lösungsmittel	[213]
	Hydrolyse von TiCl ₄ in HCl mit [Emim][Br]	[Emim]Br unterstützt Bildung von Rutil-Stäbchen durch Stapeleffekt der IL mit wachsenden Partikeln; IL- und HCl-Gehalt sind entscheidend	[206]
	Nichtwässrige Sol-Gel-Technik mit [Emim][Tf ₂ N]	Rutil-Nanostäbchen unter Phasenkontrolle durch IL, deren Abtrennung entscheidend ist	[205]
	Ti(OBu) ₄ in [C ₄ mim][PF ₆] und MeOH	Mikrohohlkugeln, Rührgeschwindigkeit und Temperatur als Kontrollparameter, IL als Solvens und Stabilisator	[214]
ZnO	Zinkacetat und TBAH, Alterung bei Raumtemperatur	Mesokristalle aus nanoskaligen stäbchenförmigen Partikeln, Partikelzahl sinkt mit der Reaktionszeit	[201a]
	Zinkacetat und TBAH unter Rückfluss bei 100°C	Mesokristalle mit komplexen Morphologien auf festem Trägermaterial	[201b]
	IL-ZnO-Komposit	Metallhaltige IL als Solvens und Edukt, lumineszente Nanokristalle	[202]
	IL-Zn-Komposit	Metallhaltige IL-Edukte, sphärische Partikel aus Nanoplättchen und blumenähnlichen Formen, Morphologie abhängig vom Zn-IL-Typ	[203]
	[Zn(H ₂ N-C ₄ H ₉) ₄] ²⁺ (Tf ₂ N ⁻) ₂	Pyramidal Morphologie, ionische Einflüsse bei der Bildung pyramidaler Kristalle mit polaren Oberflächen	[200]
SnO ₂	Ölsäure, Ethyldiamin und Zinkacetat unter Erhitzen	Blumen- und stäbchenförmige Morphologie je nach ILs, die zudem Agglomeration verhindern	[204]
	Hydrothermalsynthese	„Grüne“ Reaktionsführung (IL rezyklierbar) bei Raumtemperatur, komplexes Poresystem, Gassensor-Eigenschaften	[215]
	Sol-Gel-Synthese mit [C ₁₆ Mim][Br]	Sehr hohe BET-Oberfläche; optische, elektrische und dielektrische Eigenschaften bei Raumtemperatur	[216]
	Synthese von L ₁₆ (Hexadecyl-2-pyridinylmethylamin) als IL für Alterungsprozess	Kugeln aus 3.5 nm großen Nanokristallen mit hoher Oberfläche, Zerfall in mesoporöse Systeme bei höherem IL-Anteil	[218]
	Solvansverdampfung durch Erhitzen in feuchter Atmosphäre ([C ₄ Mim][Br])	Nanostäbchen, hohe BET-Oberfläche, größere Bandlücke	[219]
CeO ₂	Ultraschallunterstützte Synthese mit [C ₄ mim][Tf ₂ N] (Raumtemperatur)		
CuO	TBAH (Rückfluss, 100°C)		
Cu, Zn und Fe-Oxide; CoFe ₂ O ₄ und NiFe ₂ O ₄		γ-Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ (kubisch und sphärisch), CuO-Plättchen, EPR und magnetische Eigenschaften von CoFe ₂ O ₄ und NiFe ₂ O ₄	[209]
InVO ₄	[Bmim][BF ₄], Variation von Reaktionszeit und -temperatur	Nanostäbchen; IL als Solvens, strukturdirezierendes und reduzierendes Reagens; Photolumineszenz-Studien	[220]
LiFePO ₄	Reaktion bei 250°C in verschiedenen ILs	IL ist rezyklierbar, Anwendung für Li-Ionen-Batterien	[210]
V ₂ O ₅ , VO ₂	Hydrothermalsynthese ausgehend von IL-Vanadiumoxid-Nanokomposit	IL: [C ₂ mim][BF ₄], [C ₄ mim][SO ₃ CF ₃], [C ₄ mim][BF ₄] oder [C ₈ mim][BF ₄], V ₂ O ₅ -Nanokomposite und VO ₂ -Nanoblättchen, IL-Einlagerung in V ₂ O ₅	[208]
V ₂ O ₅	Sol-Gel-Synthese mit Aceton und Isopropylalkohol mit [Py _{1,4}][Tf ₂ N] und [Emim][Tf ₂ N]	Kationischer IL-Anteil und organisches Solvens beeinflussen die Kristallinität, Morphologie und Oberfläche der mesoporösen Partikel	[217]
YVO ₄ :Eu(@YF ₃)	Erhitzen bei 200°C in [N(Me)(Bu) ₃]-[N(SO ₂ CF ₃) ₂]	Kern-Hülle-Strukturen mit nichtlumineszenter Hülle zur Verbesserung der Lumineszenzeigenschaften	[211]

unterstreicht die Beständigkeit dieser strukturdirezierenden Oberflächenwechselwirkungen.^[205]

Die Korrelation zwischen dem verwendeten Typ von ionischer Flüssigkeit und der entstehenden TiO₂-Modifikation wurde im Detail anhand der Hydrolyse von TiCl₄ in Reaktionssystemen des Typs HCl/IL untersucht.^[206] Das Verhältnis von Rutil und Anatas wird hierbei stark von der verwendeten IL-Menge (hier: [Emim][Br]) beeinflusst, und beide Modifikationen unterscheiden sich merklich in ihrer Morphologie: Anatas fällt in Form 4–6 nm großer Nanopartikel an, während Rutil als Nanostäbchen mit Längen bis 60 nm und 3–6 nm Durchmesser gebildet wird. Wiederum wird die Bildung der Rutil-Nanostäbchen anhand einer spezifischen Oberflächenwechselwirkung unter Stapelung der Imidazolreste auf der (110)-Fläche des Rutils verständlich (Abbildung 12), die im Falle der Anatas-Struktur nicht möglich ist. Um schlussend-

lich phasenreines Rutil zu erhalten, muss eine Minimalkonzentration von 6 mol L⁻¹ HCl eingehalten werden.^[206]

Auch das für Gassensoren wichtige nanoskalige SnO₂ kann nicht nur auf einfacherem Wege mit MW-HT-Methoden erhalten werden,^[122–130] sondern auch durch die Kombination einer ionischen Flüssigkeit wie [C₁₆mim][Br] mit einem Sol-Gel-Prozess und anschließender thermischer Behandlung.^[207] Ähnlich wie die IL-unterstützte Bildung von Rutil-Nanopartikeln^[206] beruht diese der „grünen Chemie“ verwandte Methode auf einer starken Wechselwirkung zwischen IL und Zinnoxid, die durch Wasserstoffbrücken und π-π-Wechselwirkungen noch verstärkt wird. Nach dem Kalzinieren weisen die erhaltenen SnO₂-Nanopartikel ein unregelmäßiges Kanalsystem von Poren auf, das sie besonders zugänglich für die zu detektierenden Gase macht.



Schema 1. a) Direkte Synthese von ZnO-Nanopartikeln mit einem metallhaltigen IL-Edukt^[203] und b) Untersuchung verschiedener ILs für die Herstellung von ZnO-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Morphologien.^[204] Copyright, Springer Verlag, 2010. Abdruck mit Genehmigung.

Die häufig anzutreffende starke Wechselwirkung der ionischen Flüssigkeiten mit dem Oxid-Präcursor kann auch zu einer permanenten Einlagerung führen, wie die Synthese von lamellar nanostrukturiertem V_2O_5 in Gegenwart verschiedener ionischer Flüssigkeiten ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{SO}_3\text{CF}_3]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$) zeigt.^[208] Die Bildung eines gemischten Nanokomposit durch Chemisorption der ionischen Flüssigkeit an der (100)-Oberfläche, die das Kristallwachstum selektiv hemmt, wurde dabei mithilfe von WAXS/SAXS-Studien nachgewiesen. ILs sollten daher bei der Synthese von Nanomaterialien mit schichtartigen Strukturmotiven, die solche Interkalationsprozesse leichter eingehen, mit einer gewissen Vorsicht verwendet werden. Aus den genannten V_2O_5 -IL-Nanokompositen konnte durch thermische Nachbehandlung V_2O_5 (5 h bei 550 °C) oder V_2O_3 (3 h bei 700 °C) erhalten werden.^[208]

Der produktive Einfluss ionischer Flüssigkeiten erstreckt sich nicht nur auf viele weitere binäre Oxide (z. B. CuO , ZnO , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Mn_3O_4 und verschiedene Lanthanoid-Hydroxide, siehe auch Tabelle 5), sondern auch auf ternäre Oxide, wie CoFe_2O_4 und NiFe_2O_4 als Vertreter des Spinell-Typs.^[209] Diese wurden durch Zugabe wässriger Metallsalzlösungen zu vorgewärmtem TBAH bei 100 °C und anschließendes Erhitzen am Rückfluss für 10 h erhalten. Auf diesem direkten Wege kann eine ganze Reihe von Oxiden mit unterschiedlichsten Morphologien erhalten werden, zu denen kubische und sphärische Formen von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Nanoplättchen von CuO und Mn_3O_4 sowie nadelförmiges ZnO mit geringen Zusätzen von Cu und Co gehören. Im Falle der genannten

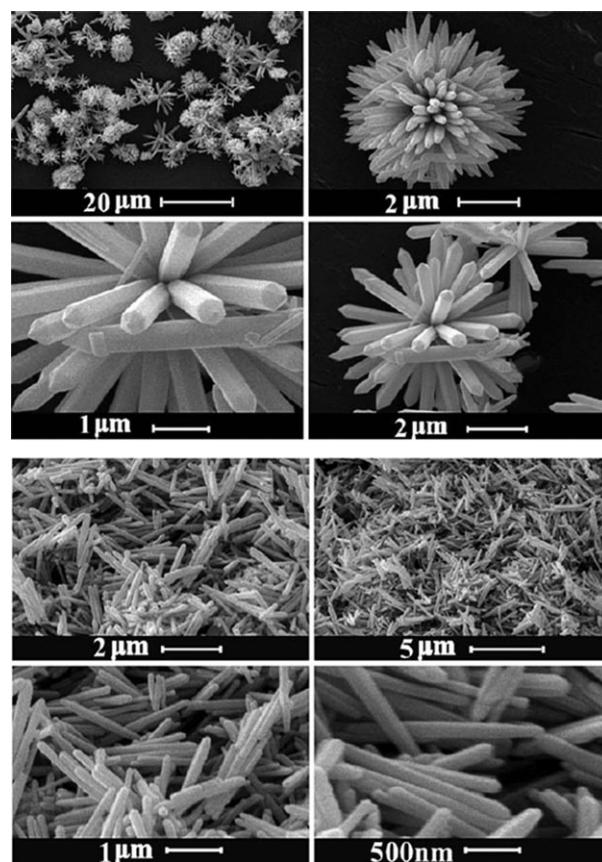


Abbildung 11. SEM-Aufnahmen der unter Einwirkung von IL 1 (oben) oder IL 2 (unten) erhaltenen ZnO-Partikel (Strukturen siehe Schema 1).^[204] Copyright, Springer Verlag, 2010. Abdruck mit Genehmigung.

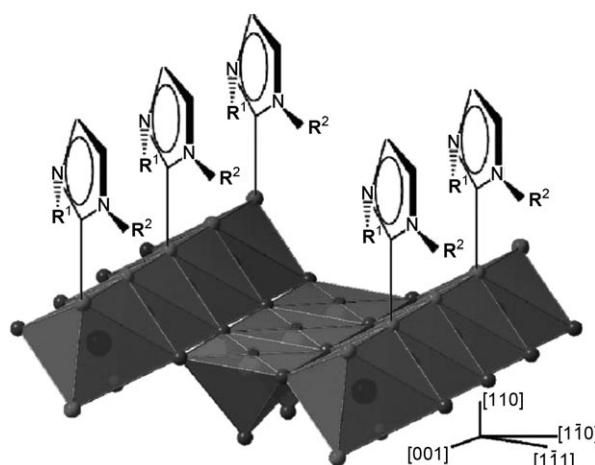


Abbildung 12. Modellvorstellung für den strukturdirezierenden Einfluss ionischer Flüssigkeiten bei der selektiven Bildung von Rutile-Nanopartikeln. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [206]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Spinelle CoFe_2O_4 und NiFe_2O_4 wurde eine Mischfällung von Acetaten durchgeführt, um Nanoferrite mit unterschiedlichem magnetischem Verhalten hervorzubringen: Während die Cobalferrit-Partikel (11 nm) bis zu einer Temperatur von 400 K ferromagnetisch sind, zeigen die kleineren Nickelferrit-

Nanoteilchen (8 nm) superparamagnetisches Verhalten mit einer Blocking-Temperatur von 23 K. Dass die NiFe₂O₄-Materialien unterhalb der kritischen Größe (10 nm) liegen, die für das Einsetzen supraparamagnetischen Verhaltens erforderlich ist, wird darüber hinaus durch die fehlende Temperaturabhängigkeit der EPR-Spektren im Bereich zwischen 100 und 273 K bestätigt, die jedoch für die größeren CoFe₂O₄-Teilchen beobachtet wird.^[209]

LiFePO₄ ist ein weiteres Material mit herausragendem Anwendungspotential, insbesondere auf dem Gebiet der Batterietechnologie. Unter Ausnutzung der zweifachen Funktion von ILs als Solventien und Template konnte es auf elegante Weise in verschiedenen nanoskaligen Morphologien erhalten werden.^[210] Hierfür wurde eine Reihenuntersuchung an verschiedenen ILs durchgeführt, bei der die anionische Komponente variiert wurde [z.B. TFSI⁻ (Bis(trifluormethansulfonyl)imid), BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, C(CN)₃⁻, Cl⁻] wie auch die Ladung des kationischen Anteils (Imidazol-, Pyrrolidin- und Pyridinium-Kationen). Darüber hinaus wurden die Längen der an die Imidazolium-Kationen gebundenen Seitenketten im Hinblick auf die resultierenden physikochemischen Eigenschaften der ILs untersucht. Indem die Polarität des Reaktionsmediums durch die Einführung von Cyanidgruppen in das [Emim]⁺-Kation verändert wurde, konnten nadelartige LiFePO₄-Partikel erhalten werden. Die Verwendung weniger polarer ionischer Flüssigkeiten mit längeren aliphatischen Resten hingegen hatte die Entstehung von LiFePO₄-Plättchen zur Folge. Wissenswert ist ferner, dass LiFePO₄ auf diesem IL-gestützten Wege nicht unterhalb von 200°C erhalten werden konnte, im Unterschied zu Nieder-temperatur-Solvothermal-synthesen. Vermutlich ist dies auf die geringe Löslichkeit der verwendeten Ausgangsmaterialien in den ILs zurückzuführen – und auch diesem möglichen Problem sollte man bei Syntheseoptimierungen unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten Rechnung tragen.^[210]

Europiumhaltige Yttriumvanadate zählen als rot emittierende Leuchstoffe ebenfalls zu den kommerziell relevanten komplexen oxidischen Materialien und werden weithin in Displays und Fluoreszenzlichtquellen eingesetzt. Seit neuem sind nun nanokristallines YVO₄:Eu und YVO₄:Eu@YF₃ in monodisperser und leicht redispergierbarer Formen auf einem eleganten IL-gestützten Wege in Gegenwart von [N(Me)(Bu)₃][N(SO₂CF₃)₂] erhältlich.^[211] Hierbei wurde durch die Zugabe von Ethanol als Cosolvens die Viskosität der ionischen Flüssigkeit herabgesetzt und somit die Löslichkeit der Edukte erhöht. Die kristallinen Nanopartikel gingen aus der thermischen Nachbehandlung bei 200°C hervor. Um die Quantenausbeute bei Leuchstoffen weiter zu steigern, bietet sich die Konstruktion von Kern-Hülle-Nanopartikeln aus Komponenten mit entsprechend übereinstimmenden Strukturmerkmalen an. Im vorliegenden Falle korreliert die (001)-Ebene von YVO₄ besonders gut mit der (100)-Fläche des YF₃, was in der Tat zu einem Anstieg der Quantenausbeute von 17–19 % auf 44–46 % führt.^[211]

Zusammenfassend ist es offensichtlich, dass ionische Flüssigkeiten aufgrund ihrer vielseitigen Funktionen mehr und mehr Anwendungen in der Synthese oxidischer und verwandter Nanomaterialien finden. Ihre starke strukturdirigierende Wirkung kann sich aber in einigen Fällen durch

die Einlagerung unerwünschter IL-Rückstände auch als präparative Schwachstelle erweisen. Obwohl diese Möglichkeit bei der Optimierung „grüner“ IL-Synthesen auf der technischen Ebene in Betracht gezogen werden muss, überwiegen die zahlreichen Vorteile, die ionische Flüssigkeiten bieten, doch deutlich ihre vereinzelten Nachteile. Im folgenden Abschnitt über kombinierte Syntheseverfahren wird dies besonders klar.

2.5. Kombinierte Synthesemethoden

Obwohl die in den vorausgegangenen Abschnitten besprochenen Synthesestrategien noch viel Raum für Methodenentwicklungen bieten, zeichnet sich doch bereits jetzt ein Trend ab, sie auf „synergistische“ Weise zu kombinieren, um weitere Zugänge zu Nanomaterialien zu schaffen. Diese Schritte in präparatives Neuland werden nun kurz nachgezeichnet, um den ersten Teil unseres Aufsatzes mit einem Blick auf die Zukunft der Materialsynthese abzurunden. Um den Horizont abzustecken, der noch vor uns liegt, sei schon einmal auf Abschnitt 3 verwiesen, der aufzeigt, wie vieler fundamentaler und mechanistischer Untersuchungen es allerdings noch bedarf, um auch nur die Reaktionsprinzipien der klassischen Synthesemethoden vollständig zu durchschauen – die Freude an der reinen präparativen Entwicklung sollte davon allerdings zunächst nicht getrübt werden.

2.5.1. Mikrowellenunterstützte Synthese in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten (MW-IL-Strategien)

Ionische Flüssigkeiten können nicht nur als hochwirksame Oberflächenreagentien genutzt werden, sondern sie sind darüber hinaus auch gute Absorber von Mikrowellenstrahlung. Dies macht gekoppelte MW-IL-Synthesen besonders attraktiv, wie im Folgenden anhand unserer beispielhaft gewählten binären Oxidmaterialien (ZnO, TiO₂ und SnO₂) kurz besprochen wird.

So wird Zinknitrat unter Mikrowelleneinstrahlung in Gegenwart der ionischen Flüssigkeit [Bmim][BF₄] in nanostrukturiertes ZnO überführt.^[104] Durch den jeweils verwendeten IL-Anteil konnte die Morphologie der Produkte gesteuert werden: Niedrigere Gehalte führten zu blumenähnlichen Partikeln, während mit steigenden IL-Anteil der Übergang zu ZnO-Nadeln beobachtet wurde. Diese konnten alternativ auch durch eine Erhöhung der Synthesetemperatur von 90°C auf 125°C erhalten werden.

Der hohe Grad an Kontrolle über Phase und Morphologie in den MW-IL-Prozessen wird angesichts der Synthese von Anatas-Nanowürfeln besonders deutlich, die auf der Wechselwirkung von Titanisopropoxid mit der ionischen Flüssigkeit [Bmim][BF₄] unter Mikrowelleneinstrahlung zustande kommt.^[112] Hier spielt wiederum die vielfältige Funktion der ionischen Flüssigkeit eine große Rolle, die sowohl die Mikrowellenstrahlung absorbiert als auch einen Schutzfilm auf den Zwischenprodukten wie den würfelartigen Anatas-Nanoteilchen bildet. Deren Größe kann über die Reaktionszeit und den Wassergehalt des Systems gesteuert werden, und die mechanistische Modellvorstellung auf der Basis [Bmim]⁺

geschützter polyanionischer Spezies wurde durch FTIR-, Raman- und HRTEM-Untersuchungen an isolierten Intermediaten bestätigt.

Wie bereits weiter oben ausgeführt, nimmt auch SnO_2 eine Schlüsselstellung in der Nanotechnologie ein, sodass es mit MW-IL-Methoden in Form von Mikrosphären hergestellt wurde, die durch Selbstorganisation kleiner Zinnoxid-Nanopartikel entstehen.^[122] Die anionische Komponente der jeweils verwendeten ionischen Flüssigkeit ($[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$, $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$, $[\text{Omim}][\text{BF}_4]$, $[\text{Bpy}][\text{BF}_4]$, $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$) tritt mit der Oberfläche der wachsenden SnO_2 -Keime in Wechselwirkung, sodass deren Energie durch die Bildung sphärischer Morphologien minimiert wird. Dieser Vorgang wird durch die Mikrowellenbehandlung beschleunigt, sodass auf diesem Wege keine Hohlkugeln wie auf dem konventionellen Heizwege erhalten werden, sondern stattdessen massive kugelförmige Teilchen. Wird die Reaktionszeit weiter verlängert, so brechen die zunächst gebildeten Verbindungen mehrerer Mikrokugeln wieder auf, und im Zuge der Umkristallisation werden weniger polydisperse Mikrokugeln gebildet.

Auch die IL-gestützte Synthese lumineszenter Nano-Oxide kann mit Mikrowellenmethoden noch verbessert werden. So sind z.B. $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ -Nanopartikel auf rasche und effiziente Weise aus einer Mischung der Metallchloride in Gegenwart von $[\text{MeBu}_3\text{N}][(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]$ zugänglich.^[221] Ein bemerkenswerter praktischer Vorteil dieser Methode ist die elegante Herstellungstrategie von Leuchtstoffen mit hoher Quantenausbeute nach kompletter Entfernung der ionischen Flüssigkeit, die ganz ohne eine sekundäre Materialschicht auf der Oberfläche oder ein koordinierendes Oberflächenreagens auskommt. Dies verdeutlicht das beachtliche technologische Potential der MW-IL-Syntheserouten.

2.5.2. Ultraschallunterstützte Synthesen in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten

Analog zu den oben skizzierten MW-IL-Methoden ist die Kombination ionischer Flüssigkeiten mit Ultraschalltechniken eine weitere vielversprechende Strategie zur Herstellung

oxidischer Nanomaterialien. So wurden vor kurzem ZnO -Nanostäbchen durch die Reaktion von Zinkacetat in Gegenwart von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ durch Ultraschallbehandlung der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur in einer abgeschmolzenen Glasampulle erhalten.^[222] Auf ähnlichem Wege bilden sich auch CuO -Nanostäbchen mit Längen im Bereich von 30–100 nm und 10 nm Durchmesser.^[219] Es ist somit zu erwarten, dass diese effektive templat- und additivfreie Route ein weites Spektrum oxidischer Nanopartikel hervorbringen wird.

Weitere Beispiele solcher kombinierter Syntheseansätze sind Tabelle 6 zu entnehmen, die aber wohl nur die Spitze eines „präparativen Eisbergs“ ist, dessen voller Umfang in den Forschungsarbeiten der kommenden Jahre zutage treten wird.

3. In-situ-Untersuchungen des Bildungsmechanismus oxidischer Nanomaterialien

3.1. Bandbreite und Trends von In-situ-Studien

Aus dem an Beispielen reichen vorangegangenen Abschnitt dieses Aufsatzes wird der rasche Fortschritt auf dem Gebiet der Synthese oxidischer Nanomaterialien unmittelbar deutlich: Zu diesem Zwecke steht inzwischen ein ganzes Arsenal präparativer Methoden zur Verfügung, mit dem eine große Bandbreite von Phasen und Morphologien erhalten werden kann, gegebenenfalls auch unter Funktionalisierung der Partikeloberfläche. Dennoch stößt dieses Repertoire bei der Synthese ternärer und höherer Nano-Oxide oft an seine Grenzen, denn viele dieser Synthesewege bieten noch kein generell anwendbares „Design-Konzept“, um oxidische Nanomaterialien jeder Art gezielt anzugehen. Obwohl das allgemeine Verständnis von Nukleations- und Kristallwachstumsprozessen in Lösung inzwischen beträchtlich gewachsen ist,^[228,229] ist der Grad an Einsicht für viele Oxide im Speziellen oft noch recht beschränkt, sodass es bislang noch schwierig, wenn nicht gar unmöglich ist, die bei einer gegebenen Reaktion entstehende Oxidstruktur stets präzise vor-

Tabelle 6: Kombinierte Synthesewege zu nanostrukturierten Oxiden.

Oxid	Technik	Morphologie/Bemerkungen	Lit.
ZnO	MW-IL US-IL mit $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	Blumen- (wasserreiches Medium) oder nadelförmige (IL-reiches Medium) Partikel Stäbchen (50–100 nm lang, Durchmesser 20 nm)	[104] [222]
TiO_2	MW-IL mit $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$	Bipyramidal Anatas-Partikel mit pseudo-kubischer Erscheinungsform	[112]
CuO	MW-IL mit $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ MW-IL mit $[\text{Omim}][\text{TA}]$	Blättchen-, blumen- und stäbchenartige Morphologie je nach IL-Konzentration Blumen- und blattartige Formen je nach IL-Konzentration	[223] [224]
SnO_2	US-IL mit $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}]$ MW-HT-IL mit verschiedenen ILs	Nanostäbchen (30–100 nm Länge, 10 nm Durchmesser) Kleine, unregelmäßige Nanopartikel, Selbstorganisation in Mikrokugeln	[219] [122]
<i>Andere Oxide</i>			
$\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$	MW-IL mit $[\text{MeBu}_3\text{N}][(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]$	Sphärische bis leicht ellipsoide Partikel (9–12 nm)	[221]
$\text{FeOOH}, \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	MW-IL mit $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$	FeOOH: Hohlkugeln im μm -Bereich, sphärische $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel (ca. 20 nm) in Abwesenheit von IL	[225]
$\text{PbCrO}_4, \text{Pb}_2\text{CrO}_5$ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$	MW-IL mit $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ MW + Sol.Gel mit $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$	Mit NaOH: Bündel und Stäbchen von Pb_2CrO_5 ; ohne NaOH: PbCrO_4 -Stäbchen Perowskitstruktur, sphärische Morphologie	[226] [227]

auszusagen, wenn mehrere Optionen zur Wahl stehen. Dieser Problematik ist in der Herstellung von Nanomaterialien noch die Fragestellung nach der Morphologiekontrolle überlagert, sodass der Gesamtprozess außerordentlich schwer zu kontrollieren sein kann. Somit wird die simultane Ansteuerung von Struktur und Morphologie in einer Nanopartikelsynthese oft zu einer schwer lösbarer Aufgabe. Da jedoch die Partikelform eines Produkts ein entscheidender Parameter für industrielle Verfahren ist, da sie entscheidende Konsequenzen für Eigenschaften, Oberflächenbeschaffenheit, Handhabung, Lagerung usw. hat,^[230] besteht ein wachsendes Interesse an morphologisch orientiertem „Kristall-Engineering“.

Obwohl die in den vergangenen Jahren in der Synthese oxidischer Nanomaterialien erzielten Fortschritte so vielseitig sind, dass ein einziger Artikel sie nicht annähernd würdigen kann, sollte man sich doch der Tatsache bewusst sein, dass sie ihren Ursprung vielfach in empirischen Strategien haben, wie in „trial and error“-Vorgehensweisen oder aus dem Transfer neuer Erkenntnisse auf analoge Reaktionssysteme. Um diese rasche Entwicklung methodologisch zu fundieren, ist es nun eine dringende Aufgabe, die bei der Bildung oxidischer Nanomaterialien ablaufenden Nukleations- und Wachstumsprozesse auf einer fundamentalen und allgemein anwendbaren Ebene zu verstehen. Das Fernziel dieser anspruchsvollen Untersuchungen ist das gezielte Design oxidischer Verbindungen auf der Nanoskala mit einer strategischen Effizienz, die den Methoden der organischen Chemie und der anorganischen Koordinationschemie gleichkommt. Die folgende Diskussion ist speziell auf lösungsmittelbasierte In-situ-Techniken ausgerichtet, die auf ein großes Spektrum der oben beschriebenen Synthesewege angewendet und mit allgemein zugänglichen Synchrotroneninstanzen oder auch mit Standard-Laboranalytik implementiert werden können. Des Weiteren erlauben es diese In-situ-Strategien, komplexe Prozesse in ihrer Gesamtheit zu verfolgen, sodass sie essentielle Einblicke liefern, die besonders für die technische Maßstabsvergrößerung von Reaktionen wichtig sind. Dennoch sei zuvor darauf verwiesen, dass auch mikroskopische Verfahren^[231,232] und In-situ-NMR-Techniken inzwischen mit großem Erfolg angewendet werden, insbesondere zur Aufklärung der Bildungswege nano- und mesoporöser Materialien.^[233] Die Signalempfindlichkeit und spektrale Auflösung der NMR-Spektroskopie hingegen sind im höchsten Maße abhängig von der natürlichen Häufigkeit der zu untersuchenden Isotope. Aufgrund dessen sind In-situ-NMR-Studien eine exzellente Methode, um die Keimbildung und Wachstumsprozesse von Silicium- und/oder Aluminium-haltigen Zeolithen zu untersuchen. Aus diesen Gründen konzentrieren wir uns im Folgenden auf Festphasenbeugungstechniken und spektroskopische Methoden in Lösung, um ein Maximum an Synthesemethoden für Nanomaterialien auch analytisch abzudecken.

Die vorangegangene präparative Diskussion verdeutlicht, dass nanostrukturierte Oxide mehrheitlich unter speziellen Reaktionsbedingungen in abgeschlossenen Systemen aus undurchlässigen Wandmaterialien hergestellt werden, was ihre direkte kinetische Analyse erheblich erschwert. Obwohl grundlegende Informationen über den Reaktionsverlauf auch aus Ex-situ-Analysen erhalten werden können, ist hier die

Gefahr größer, auf der Grundlage eventuell isolierter Artefakte falsche Schlussfolgerungen über den Reaktionsverlauf zu ziehen. Demgegenüber bieten In-situ-Methoden ein Höchstmaß an präziser Beobachtung, die auch die Identifikation auftretender Zwischenprodukte zulässt – doch damit gehen hohe technische Anforderungen einher. Die Durchdringung der Gefäßwand mit hochenergetischer Strahlung ist hierzu ideal, und die verschiedenen Varianten werden an anderer Stelle detailliert besprochen.^[234] Hierbei bietet Synchrotronstrahlung optimale Intensitäten, eine hohe Zeitauflösung (weit unterhalb der Minutenkala) und die entsprechende Genauigkeit.^[235]

Eine Zusammenstellung neuerer Arbeiten zur Untersuchung der Bildungsmechanismen nanoskaliger Oxide mithilfe von In-situ-Methoden ist in Tabelle 7 zu finden. Die bereits anhand der präparativ ausgerichteten Synopsis dieses Themas deutlich gewordene Präferenz für binäre Oxide mit hoher kommerzieller Relevanz, insbesondere ZnO und TiO₂, setzt sich auch hier fort. Um diese Kenntnisse der Reaktionswege jedoch auf das sich rasch entwickelnde Syntheserepertoire und die daraus entstehende Fülle an Nanomaterialien kontinuierlich übertragen zu können, muss der Stand der mechanistischen Untersuchungen entscheidend erweitert werden. Nur auf diese Weise können die stets technisch aktualisierten Synthesemethoden auch stoffchemisch voll ausgeschöpft werden, und die sich derzeit stetig vergrößernde Diskrepanz zwischen progressiver Präparation und komplexen, schwer durchschaubaren Reaktionsmechanismen kann somit langsam abgebaut werden. Es steht außer Frage, dass die erforderlichen In-situ-Untersuchungen analytisch aufwendig sind, aber diese Investition ist essentiell, denn sie ist der Schlüssel zur maßgeschneiderten Synthese oxidischer Nanomaterialien für die Anforderung der modernen Nanotechnologie – von den Materialeigenschaften bis hin zu kostengünstigen industriellen Produktionsprozessen.

Daher werden im dritten Abschnitt dieses Aufsatzes ausgewählte neuere Strategien zur Verfolgung der Nukleations- und Wachstumsprozesse nanostrukturierter Oxide in Lösung beschrieben. Innovative experimentelle Ansätze zur Nutzung von Synchrotronstrahlung mit geschickt konstruierten Versuchsanordnungen vermitteln einen Eindruck von der unerschöpflichen Vielseitigkeit der In-situ-Methoden.

3.2. In-situ-Pulverbeugung

Im Bereich der klassischen Festkörpersynthese werden Beugungstechniken auf vielfältige Weise eingesetzt, um durch zeitaufgelöste Diffraktogramme die Kinetik und Wachstumsschritte bei der Bildung von Festkörpern zu verfolgen und die damit einhergehenden Phasenumwandlungen zu identifizieren.^[255–259] Da In-situ-Untersuchungen hohe Strahlungsintensitäten und Zeitauflösungen (Sekundenkala) benötigen, werden sie oft mithilfe ortsauflösender Detektoren oder polychromatischer Strahlung durchgeführt. Bei der energiedispersiven Röntgenbeugung (energy-dispersive X-ray diffraction, EDXRD) wird die Datensammlung mit einem energieauflösenden Detektor durchgeführt, der unter einem fixierten Winkel die Intensität registriert, und die Braggsche

Tabelle 7: In-situ-Studien zum Wachstumsmechanismus oxidischer Nanomaterialien (in alphabetischer Reihenfolge, von binären zu höheren Oxiden).

Oxid	In-situ-Methode	Zielsetzung	Lit.
Fe ₂ O ₃	SAXS, WAXS	Kinetik und Bildungsmechanismus von Fe ₂ O ₃ -Nanopartikeln	[248]
MnO ₂	XRD	Hydrothermale Kristallisation von β-MnO ₂ -Nanostäbchen	[246]
MnO ₂	XRD	In-situ-Charakterisierung von Phasenumwandlungen	[247]
MoO ₃	EDXRD, XAS	Bildungsmechanismus von MoO ₃ -Fasern	[250]
TiO ₂	SAXS, WAXS	Wachstumskinetik von TiO ₂ -Nanopartikeln	[236]
TiO ₂	IR	Molekulare Kinetik und Teilchenwachstum von TiO ₂ -Nanokristallen	[237]
TiO ₂	XRD	Hydrothermale Kristallisation von TiO ₂ -Nanopartikeln	[238]
TiO ₂	IR	Selbstorganisationsmechanismus von TiO ₂ -Nanofasern	[239]
ZnO	SAXS	Wachstumsmechanismus von ZnO-Nanostäbchen	[240, 241]
ZnO	In-situ-Röntgenbeugung mit streifendem Einfall	Frühe Wachstumsstadien von ZnO-Nanopartikeln	[242]
ZnO	UV/Vis, NMR, Raman, XAS	Nukleation und Wachstum von ZnO in organischen Lösungsmitteln	[243]
ZnO	SAXS, UV/Vis	Wachstumskinetik von ZnO-Nanokristallen	[244, 245, 282]
ZrO ₂	XRD	Kristallisationsmechanismus monokliner ZrO ₂ -Nanokristalle	[249]
ZrO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂	ATR-FTIR	Reaktionskinetik	[239]
<i>Systeme mit mehreren Metallkationen</i>			
Bi ₂ MoO ₆	EDXRD	Reaktionskinetik der Bildung von Bi ₂ MoO ₆ -Nanoschichten	[252]
Bi ₂ MoO ₆	XRD, XAS, Raman	Phasenbildung und -umwandlung in frühen Reaktionsstadien	[253]
CoAl ₂ O ₄	QEXAFS, XRD	Bildungsmechanismus nanoskaliger CoAl ₂ O ₄ -Spinellpartikel	[254]
M _x WO ₃	EDXRD, XAS	Reaktionskinetik nanostrukturierter M _x WO ₃ -Oxide	[63]
M _x (W/Mo)O ₃	EDXRD	Reaktionskinetik nanostrukturierter M _x (W/Mo)O ₃ -Oxide	[84, 251]

Beugung wird daher als Funktion der Energie angegeben und nicht, wie allgemein üblich, in Abhängigkeit vom Beugungswinkel. Zur Vereinfachung der experimentellen Aufbauten trägt hier entscheidend bei, dass die verwendete hochintensive polychromatische Strahlung sogar Stahlautoklaven ohne merklichen Intensitätsverlust durchdringen kann. In-situ-EDXRD erfasst dynamische Prozesse für einen weiten Bereich von Verbindungen, und eines der eindrücklichsten Beispiele ist die Beobachtung des „Atmens“ metallorganischer Gerüstverbindungen (MOFs) während der Einlagerung organischer Gastverbindungen. Diese Ergebnisse werfen ein neues Licht auf die Anwendung von MOFs in der Sensorik sowie in Speicher- und Trennungsvorgängen.^[260] Einige ausgewählte Beispiele zeigen im Folgenden, wie In-situ-EDXRD auf effiziente Weise zur kinetischen Analyse komplexer Oxsysteme eingesetzt werden kann.

Nanoskalige Wolframoxide sind vielversprechende Materialien, deren weites strukturelles Spektrum eine besondere präparative Herausforderung bietet. So waren einige der Autoren an einer In-situ-EDXRD-Studie zur Steuerung der hydrothermalen Wachstumskinetik nanostrukturierter hexagonaler Wolframoxide mit Alkalihalogeniden als morphologiedirigierenden Additiven beteiligt.^[63] Obwohl die verschiedenen Alkalikationen eine große morphologische Bandbreite hexagonaler Wolframoxide zutage fördern, entstehen die verschiedenen Formen alle einem gemeinsamen nukleationskontrollierten Wachstumsmechanismus. Anders ist die Situation bei den strukturell analogen gemischten hexagonalen W/Mo-Oxiden:^[84, 251] Obwohl die hydrothermale Strategie beibehalten wurde, zeigen sowohl die Partikelformen als auch ihre Bildungsmechanismen eine deutliche Abhängigkeit vom jeweils als Auxiliar verwendeten Alkalihalogenid. Hier handelt es sich um eines der wenigen Beispiele aus diesem Gebiet, das eine kinetisch quantifizierte Korrelation zwischen Reaktionsmechanismus und Morphologie

zulässt. In Gegenwart der schwereren Alkalikationen (K⁺, Rb⁺, Cs⁺) entstehen über eine gemeinsame diffusionskontrollierten Weg hierarchisch strukturierte sphärische Architekturen. Der Zusatz von Li⁺ und Na⁺ zum hydrothermalen System hingegen hat die Bildung von hexagonalen W/Mo-Oxid-Nanofasern zur Folge, die über eine deutlich komplexe mechanistische Sequenz verläuft.

Die Familie der BIMOVOx-Oxide^[261] und ihre verwandten Spezies haben aufgrund ihrer reichen Strukturchemie, die eine wahre Fundgrube für neue Materialien ist, viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen, sodass sogar Hochdurchsatz-Synthesen zur Erkundung dieses Feldes angewendet wurden.^[262] Ihre wolframhaltigen Pendants sind ebenfalls vielversprechende Quellen neuer Nanomaterialien, insbesondere auf dem Gebiet der Katalyse. So handelt es sich bei Bi₂WO₆ um einen wichtigen Photokatalysator, der durch sichtbares Licht aktiviert wird. Dies hatte zur Folge, dass gleich mehrere Forschungsgruppen neue Zugänge zu hierarchisch aus einzelnen Nanopartikeln aufgebauten Bi₂WO₆-Mikrosphären erarbeiteten. Zunächst nahm man dabei an, dass die Gegenwart polymerer Additive, wie Polyvinylpyrrolidon (PVP), für ihre Bildung unverzichtbar sei.^[79, 263, 266] Bald zeigten jedoch weitere Untersuchungen, dass sphärisches Bi₂WO₆ auch in Abwesenheit templatisierender Polymere erhalten werden kann, und der pH-Wert zu Beginn der Hydrothermalsynthese wurde als entscheidender Steuerungsparameter für die entstehenden Phasen und Morphologien identifiziert.^[80, 264, 267, 268] Dieses ungewöhnlich weite Parameterfenster für die Bildung feinstrukturierter Bi₂WO₆-Mikrokugeln regte uns an, ihre templatfreie hydrothermale Bildung mittels In-situ-EDXRD genauer zu untersuchen. Studien zu den generellen Triebkräften für die Bildung solcher selbstorganisierter Arrangements (die oft hohe katalytische Aktivität zeigen) sind von allgemeinem Interesse, und wir konnten hierbei an unsere oben erwähnten mechanisti-

schen Ergebnisse zu hexagonalen M-W/Mo-Oxiden ($M = K, Rb, Cs$) entsprechender Morphologie anknüpfen, die alle durch hydrothermale Diffusionskontrolle (erkennbar am Reaktionsexponenten $m = 0.55$)^[251] gebildet werden. Daher untersuchten wir insbesondere den Einfluss der Reaktions temperatur und des pH-Werts auf die Hydrothermalsynthese von Bi_2WO_6 . Abbildung 13 zeigt ein typisches In-situ-

nostrukturierten sphärischen W/Mo-Oxidpartikel.^[84,251] Daher ist das Vorliegen eines diffusionskontrollierten Mechanismus offenbar eine generell günstige Voraussetzung für die Selbstorganisation einzelner Nanopartikel in sphärische Architekturen, die für verschiedene Hydrothermalsysteme gültig ist. Wie bereits angedeutet, ist dieser Prozess für Bi_2WO_6 stark pH-abhängig, sodass eine Erhöhung des pH-Werts zu Beginn der Reaktion nicht nur den Reaktionsbeginn beschleunigte und die Halbwertszeit für die Bildung von Bi_2WO_6 verkürzte, sondern auch den Reaktionsexponenten beeinflusste: Wird der pH von 1.3 auf 4 angehoben, so steigt dieser von 0.52 auf 0.7. Dies deutet klar auf einen Wechsel des Reaktionsmechanismus hin, der sich auch in der Morphologie der Produkte äußert, da die Bi_2WO_6 -Architekturen bei höheren pH-Werten wieder in ihre individuellen Komponenten zerfallen. Insgesamt erweist sich In-situ-EDXRD hier also als ein effizientes Werkzeug zur Ermittlung von Kinetik-Morphologie-Beziehungen und ihrer Schlüsselparameter.

Eine weitere In-situ-EDXRD-Studie aus dem technologisch interessanten Gebiet der Bismutate befasste sich mit der detaillierten hydrothermalen Kinetik bei der Bildung verschiedener Bismutmolybdate, die durch besondere katalytische Aktivität hervortreten ($\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{MoO}_9$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$).^[252] Hierbei wurde ermittelt, dass sowohl $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ als auch $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ direkt aus einer Mischung amorphen Gele ohne das Auftreten von Zwischenprodukten entstehen. Darüber hinaus wurde die Reaktionskinetik der Bildung von $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ -Nanoplättchen durch ein zweidimensionales diffusionskontrolliertes Modell mit Struktur und Morphologie des entstehenden Materials korreliert.

Obwohl In-situ-EDXRD also weithin mit großem Erfolg eingesetzt wird, ist die geringe Winkelauflösung des Detektors ein inhärenter Nachteil, der es oft unmöglich macht, den erhaltenen Daten detailliertere Informationen über Kristallstruktur und Partikelgröße zu entnehmen. Daher wird die entsprechende Qualität der Datensätze oft mit In-situ-Synchrotron-Röntgenbeugung in hoher Auflösung erreicht.

Auf diese Weise wurde mittels hochauflösender In-situ-Pulverdiffraktometrie (HRPD) in Kombination mit XAS- und Raman-Methoden ein noch genaueres Bild der oben erwähnten Kristallisationskinetik von Bi_2MoO_6 gezeichnet.^[253]

Das Auftreten isolierter MoO_4^{2-} -Ionen in den anfänglichen Stadien der Reaktion wurde mithilfe von XANES- und Raman-Untersuchungen bestätigt, und anhand verfeinerter HRPD-Daten wurde das folgende Bild des Reaktionsablaufs konstruiert (siehe Abbildung 14): Zunächst wird ein Zwischenprodukt mit einer verzerrten Fluorit-Struktur gebildet, das mit Bi_2O_3 in Beziehung steht. Diese Partikel werden dann im Laufe längerer Reaktionszeiten in Bi_2MoO_6 mit der charakteristischen Schichtstruktur vom Aurivillius-Typ überführt.

Der Einsatz von HRPD-Methoden kann auch ein neues Licht auf bereits fest etablierte Kristallisationsmodelle werfen, wie eine jüngst erschienene Studie zur Bildung von ZrO_2 -Nanopartikeln aus Gelen bei hohen Drücken und Temperaturen zeigt.^[249] Allgemein ist monoklines ZrO_2 als die thermodynamisch stabile Modifikation im Bereich normaler Teilchengrößen bekannt, während das metastabile tetragonale ZrO_2 in Nanoteilchen unterhalb einer kritischen

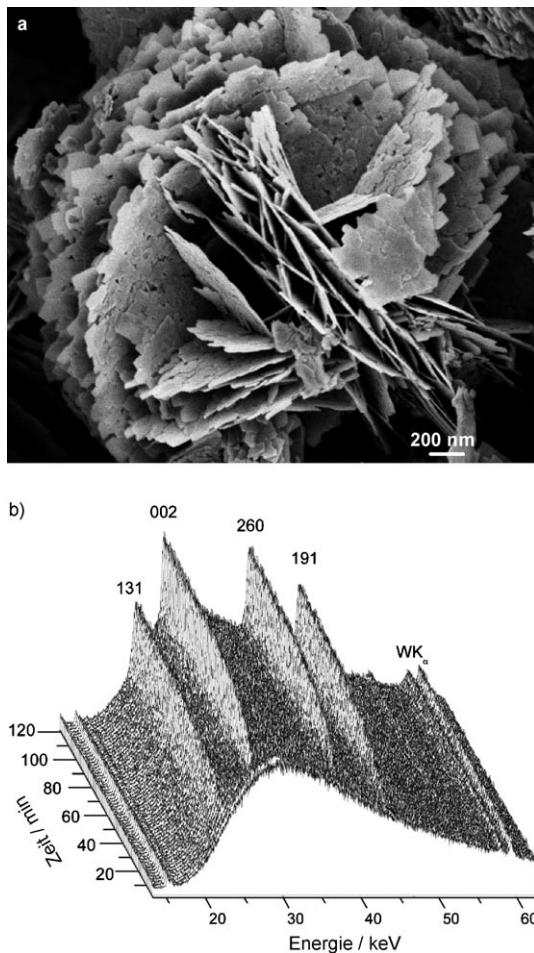


Abbildung 13. a) Repräsentative SEM-Aufnahme hierarchisch aufgebauter Bi_2WO_6 -Mikrosphären und b) ein zeitaufgelöstes Pulverdiffraktogramm ihres Wachstumsprozesses.

EDXRD-Diffraktogramm, anhand dessen die Wachstums geschwindigkeit und die zugrundeliegenden kinetischen Modelle mit literaturüblichen Verfahren bestimmt wurden.^[269] Auf diese Weise ermittelten wir, dass eine Erhöhung der Synthesetemperatur sowohl das Einsetzen der Reaktion beschleunigte, wie auch die Halbwertszeit des Kristallisationsprozesses verkürzte. Dennoch zeigten die Wachstumsprofile keine signifikante Temperaturabhängigkeit, sodass im Bereich von 150 bis 170 °C ein konstanter Reaktionsmechanismus vorliegt. Die Reaktionsexponenten lagen im Bereich von 0.52–0.55 und deuten somit klar auf einen diffusionskontrollierten Vorgang hin: Dies ist in direktem Einklang mit den mechanistischen Modellen für die ebenfalls hierarchisch na-

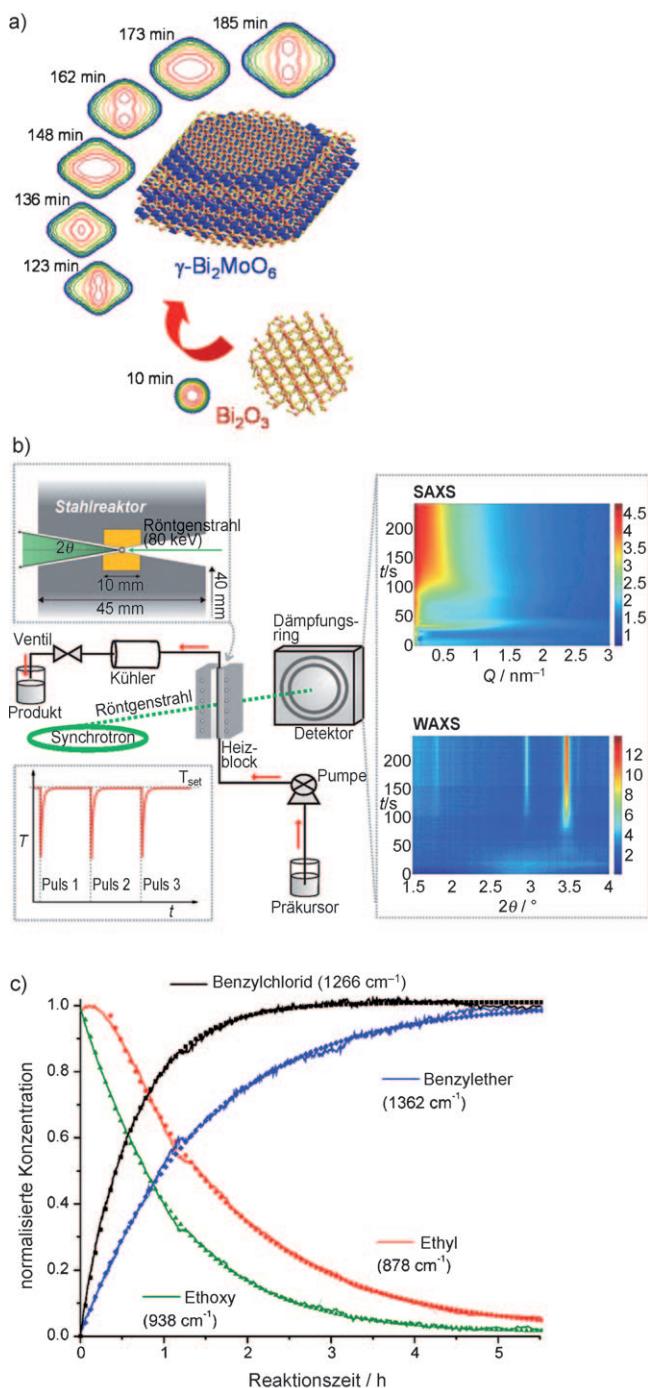


Abbildung 14. a) Vorgeschlagener Kristallisationsmechanismus für das Wachstum von $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ unter hydrothermalen Bedingungen.^[253] Abdruck mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. b) Experimenteller Aufbau für SAXS- und WAXS-In-situ-Studien.^[248] c) Normalisierte Kinetik für die Bildung von Benzylchlorid und Benzylether sowie der Bildungsreaktion der ethoxy- und ethylhaltigen Spezies während des Wachstums von TiO_2 -Nanopartikeln in nichtwässrigem Medium.^[237] Abdruck mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Größe von 30 nm aufgrund seiner niedrigeren Oberflächenenergie stabilisiert ist. Die in der vorliegenden Studie untersuchten Gele zeigten jedoch keinerlei Ähnlichkeit mit einer

dieser Modifikationen und wurden daraufhin in monokline ZrO_2 -Teilchen mit Partikelgrößen von nur wenigen Nanometern umgewandelt. Dies steht nicht im Einklang mit den konventionellen Erklärungsmodellen, die auf Vergleichen der Oberflächenergie basieren, und es scheint, als existiere tatsächlich keine kritische Untergrenze für die Größe monokliner ZrO_2 -Nanokristalle.

Technisch anspruchsvolle XRD-Studien fördern auch oft schwerer erkennbare Phasenübergänge zutage, die nicht mit einer deutlichen Morphologieänderung einhergehen. Dies wurde am Beispiel der hydrothermalen Bildung von $\beta\text{-MnO}_2$ -Nanostäbchen gezeigt.^[246] Im ersten Schritt werden durch eine Auflösungs-Umkristallisierungs-Sequenz $\gamma\text{-MnO}_2$ -Nanopartikel als Zwischenprodukt gebildet. Diese erfahren eine kurzreichweite Umordnung der MoO_6 -Oktaeder unter Beibehaltung der Topologie, welche zu Nanostäbchen von $\beta\text{-MnO}_2$ als Reaktionsprodukt führt. Ein anderes repräsentatives Beispiel ist die zeitaufgelöste In-situ-Untersuchung der Dehydroxylierungsreaktion, die von nanoskaligem In(OH)_3 zu In_2O_3 vom Bixbyit-Typ führt. Hier konnte das Auftreten von InOOH als Zwischenprodukt mit Sicherheit ausgeschlossen werden.^[270]

3.3. In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie

Obwohl In-situ-Röntgenbeugungstechniken oft die „Me-
thode der Wahl“ zur kinetischen Untersuchung der Bildung nanostrukturierter Oxide sind, erfassen sie dennoch Partikel unterhalb einer Schwellengröße von ca. 5 nm nicht mehr, die sich generell der Braggschen Beugung entziehen. Daher sind In-situ-Röntgenbeugungsmethoden oft nicht geeignet, die entscheidenden Nukleationsprozesse während der Induktionsphase einer Reaktion zu beobachten. Da sie Reaktionschritte in flüssigen und amorphen Phasen ebenfalls nicht detektieren können, ist der Einsatz komplementärer Verfahren erforderlich. Besonders geeignet ist hierbei die Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy, XAS), da sie generell eine detaillierte Erfassung der Nahordnung eines weiten Spektrums von Materialien ermöglicht.^[271] Weil zudem die Ermittlung von Koordinationsumgebungen und Oxidationszuständen eines Absorbers mit XAS-Techniken nicht an das Vorhandensein eines kristallinen Ordnungszustandes gebunden ist, resultiert aus ihrer Kombination mit In-situ-Röntgenbeugung eine besonders weitreichende analytische Strategie, mit der ein großer Bereich an Fragestellungen abgedeckt werden kann. Des Weiteren ermöglicht In-situ-XAS z.B. die Beobachtung der Bildungsprozesse von Nanopartikeln in Matrices, wie anhand der Reduktion von Fe_2O_3 -Nanopartikeln in amorphem Kohlenstoff gezeigt wurde.^[272]

Die Leistungsfähigkeit kombinierter In-situ-Ansätze demonstrierten einige der Autoren anhand der hydrothermalen Umwandlung von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in MoO_3 -Fasern.^[250] Da eine hohe strukturelle Ähnlichkeit von Ausgangsmaterial und Produkt besteht, erschien die Annahme eines topotaktischen Reaktionsmechanismus zunächst plausibel. Daher wurde der Prozess sowohl in der Fest- wie in der Flüssigphase mithilfe einer speziell konstruierten In-situ-XAS-Zelle verfolgt. Im

Einklang mit der ebenfalls angewendeten In-situ-EDXRD ergab sich ein gänzlich anderes Bild: Die MoO₃-Nanofasern werden über eine rasche Auflösungs-Ausfällungs-Sequenz gebildet – ein Ergebnis, das der anfänglichen „chemischen Intuition“ konträr gegenübersteht. Das gewünschte Produkt kann also innerhalb weniger Minuten durch einen Fällungsprozess erhalten werden, bei dem weder das Startmaterial noch allfällige Zwischenprodukte eine Rolle spielen.

Dennoch bleibt die Aufnahme hochwertiger Daten mit entsprechender Zeitauflösung für EXAFS-Analysen (extended X-ray absorption fine structure) ein schwieriges Unterfangen. Häufig werden daher lokale Umgebung und Koordinationsverhältnisse des Absorbers nur anhand der XANES-Daten (X-ray absorption near edge structure) ermittelt. Daher ist es sinnvoll, In-situ-XAS mit mindestens einer weiteren ergänzenden Technik zu kombinieren, um Reaktionsmechanismen auf einer soliden Grundlage ableiten zu können.

Eine kurze Fallstudie aus unseren Arbeiten zur Bildung neuartiger Bismutoxysulfat-Nanofasern illustriert,^[273] dass In-situ-XAS besonders geeignet ist, graduelle Umwandlungen fester Präkursoren in Nanomaterialien aufzuspüren, die abweichend von der oft beobachteten Sequenz „Auflösung-Nukleation-Fällung“ verlaufen. Die direkte hydrothermale Umsetzung von Bi₂O₃ mit hoch konzentrierten K₂SO₄-Lösungen resultiert in Bi₆S₂O₁₅-Nanofasern mit hohem Aspektverhältnis (einzelne Fasern von 10–50 nm Durchmesser und ca. 1000-fach längerer Ausdehnung). Zunächst wurde die Induktionszeit der Reaktion mit Ex-situ-Probenentnahmen auf max. 5 min eingegrenzt. Die darauf folgenden In-situ-EDXRD-Messungen zeigten weder strukturelle Änderungen noch eine Auflösung des Bi₂O₃-Ausgangsmaterials an, sodass die naheliegendste Hypothese zum Bildungsmechanismus der Bi₆S₂O₁₅-Fasern eine Fest-fest-Umwandlung war. Um genauere Informationen über die während der Reaktion auftretenden Spezies in Lösung zu erhalten, führten wir zusätzlich In-situ-QEXAFS-Untersuchungen^[274] an der Bi-L₃-Kante durch. Hierbei wurde eine Löslichkeit von ca. 0.4 Mol-% Bi bei 160°C gefunden, was entgegen den Ex-situ- und In-situ-EDXRD-Resultaten auf einen deutlich langsameren Reaktionsverlauf hindeutet. In der Tat erwiesen sich die anhand von Röntgenbeugungsexperimenten gezogenen Schlussfolgerungen über Reaktionsverlauf und -kinetik als irreführend, denn die nach kürzerer hydrothermaler Behandlung isolierten Produkte erwiesen sich als Vorstufen, d.h. massive Bi₂O₃-Partikel, die mit einer ersten Schicht von Bi₆S₂O₁₅-Fasern überwachsen waren. Eine zufällige und nicht vorhersehbare Überlagerung der intensivsten Reflexe von Bi₆S₂O₁₅ mit dem (012)-Reflex des weitaus stärker streuenden Bi₂O₃ führte dazu, dass bereits die Anwesenheit sehr geringer Mengen des Ausgangsoxids das erhaltene Pulverdiffraktogramm völlig dominierte und auch größere Mengen der Nanofasern auf diese Weise röntgenographisch nicht detektierbar waren: Dies schloss mechanistische In-situ-Untersuchungen auf der Basis von Beugungsmethoden in diesem speziellen Fall kategorisch aus. Zwei mechanistische Modelle blieben nun in der engeren Wahl, um die Bildung der Bi₆S₂O₁₅-Nanodrähte zu deuten: Entweder eine homogene Reaktion in Lösung zwischen Bi³⁺- und SO₄²⁻-Ionen in Form

eines langsamen Prozesses aus Auflösung und Umkristallisation oder eine heterogene Transformation des festen Bi₂O₃ durch gelöste SO₄²⁻-Ionen. Da die In-situ-QEXAFS-Resultate nur eine geringe Löslichkeit von Bi₂O₃ unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zeigen, untermauern sie deutlich die Auflösungs-Umkristallisations-Route.

3.4. In-situ-Kleinwinkelröntgenstreuung

Mittels Kleinwinkelröntgenstreuung (small-angle X-ray scattering, SAXS) können die Größenverhältnisse von Partikeln im Bereich unter 100 nm durch Analyse der Beugungsintensität von Röntgenstrahlen über einen schmalen Winkelbereich von 0.1° bis 3° bestimmt werden.^[275–277] Darüber hinaus sind SAXS-Methoden auch zur Analyse amorphen Materialien geeignet. Die auf diese Weise zugänglichen Informationen über Partikelgröße, -form und -größenverteilung sind wesentlich zur Aufklärung der Nukleationsprozesse bei der Bildung von Nanomaterialien. SAXS-Techniken können des Weiteren in komplementärer Weise mit den oben diskutierten Pulverbeugungsmethoden und Weitwinkelröntgenstreuung (wide-angle X-ray scattering, WAXS) kombiniert werden. Dies macht In-situ-SAXS/WAXS zu einer besonders leistungsfähigen experimentellen Kombination, wie z.B. die Untersuchung der Synthese von TiO₂-Nanopartikeln in überkritischen Flüssigkeiten zeigt.^[236] Der ablaufende Sol-Gel-Prozess zeichnet sich im Vergleich mit den entsprechenden konventionellen Strategien durch eine niedrige Reaktionstemperatur (100°C) und kurze Zeitskala (ca. 50 min) aus und eröffnet somit neue Optionen, um qualitativ hochwertige Nanomaterialien^[278] innerhalb von Minuten anstelle der üblichen Reaktionszeiten von mindestens einigen Stunden herzustellen. Ein weiteres repräsentatives Beispiel für die ebenso effektive wie komplementäre Kombination von In-situ-SAXS- und WAXS-Techniken ist die Verfolgung eines umweltschonenden Hydrothermalprozesses, der binnen Minuten zu Magnetit-Nanopartikeln (Fe₂O₃) führt (siehe experimenteller Aufbau in Abbildung 14b).^[248] Die In-situ-SAXS-Daten zeigen, dass nur 40 s vor Einsetzen des Kristallisierungsvorgangs eine amorphe Phase gebildet wird. Diese amorphen intermediären Cluster zersetzen sich danach quantitativ und gehen in Magnetit-Nanokristalle über.

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten ausführlich besprochen, gehören ZnO-Nanopartikel zu den wichtigsten Bauelementen moderner nanotechnologischer Entwicklungen. Dies macht das Verständnis der Nukleations- und Kristallisationsprozesse von ZnO-Nanopartikeln zu einer wichtigen Aufgabe, um ihre Materialeigenschaften und die entsprechenden technischen Synthesen kommerziell zu optimieren.^[241] Dieses Ziel ist vielfach mit In-situ-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie angestrebt worden (siehe unten), doch sind In-situ-SAXS-Strategien besser geeignet, um die mechanistischen Einflüsse von oberflächenaktiven Reagentien zu durchschauen, die benutzt werden, um die Morphologie der entstehenden ZnO-Nanokristalle zu steuern. So zeigen z.B. kinetische In-situ SAXS-Studien zum Wachstum von ZnO-Nanostäbchen in Gegenwart oder Abwesenheit von PVP als Additiv, dass organische Zusatzstoffe einen merkli-

chen mechanistischen Einfluss ausüben: In Abwesenheit von PVP folgt das Partikelwachstum einem diffusionskontrollierten Ostwald-Reifungsprozess, während der Reaktionsmechanismus in Gegenwart von PVP deutlich komplexer ist, wobei die erhaltenen Datensätze sowohl anhand von diffusions- und oberflächenkontrollierten Reaktionen gedeutet werden können.^[240]

Schichthydroxide (layered hydroxides, LHs) sind den oxidischen Nanomaterialien eng verwandt und können durch Interkalationsprozesse in eine Vielzahl weiterer Nanomaterialien umgewandelt werden.^[279] Da diese Verbindungen eine neue Klasse multifunktioneller Materialien auf der Basis variabler Oxidkomponenten repräsentieren, bietet die detaillierte Einsicht in ihre Wachstumskinetik in Lösung ebenfalls eine günstige Ausgangsposition für die gezielte Herstellung verwandter Oxydtypen.

Vor kurzem wurden z.B. Anionenaustauschprozesse an geschichteten α -Cobalthydroxiden durch eine effiziente Kombination von In-situ-SAXS/WAXS mit In-situ-EDXRD untersucht.^[257,280] Die Wirtverbindungen, $\text{Co(OH)}_{1.75} \cdot (\text{DDS})_{0.25} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co(OH)}_{1.7} \text{Cl}_{0.3} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ (DDS = Dodecylsulfat), unterscheiden sich im Hinblick auf ihren Carbonat-Austauschgrad und die resultierenden Stapelmotive – interessanterweise aber lassen sich die Austauschprozesse beider Typen mit dem gleichen kinetischen Modell, einer zweidimensionalen Diffusionskontrolle, beschreiben.

3.5. In-situ-Spektroskopie (IR, Raman und UV/Vis)

Prinzipiell kann das Wachstum von Nanopartikeln auch mit spektroskopischen In-situ-Methoden, z.B. IR-, Raman- und UV/Vis-Techniken, verfolgt werden. Obwohl diese Strategien zunächst durch ihre vergleichsweise einfache praktische Implementierung bestechen, ist dafür die Interpretation der erhaltenen Spektren mit konventionellen Methoden umso komplizierter und wird unter anderem durch die Überlagerung vieler Peaks erschwert. Darüber hinaus sind spektroskopische Verfahren oft dadurch technisch eingeschränkt, dass sie den Einsatz organischer Lösungsmittel erfordern. Dennoch zeigen die folgenden Beispiele, wie die gezielte Anwendung von In-situ-Spektroskopie geeignet ist, spezielle Syntheseprozesse, wie die Bildung von Nanomaterialien in nichtwässrigen Medien, aufzuklären.

So wurde die Sol-Gel-Synthese von TiO_2 -Nanopartikeln aus TiCl_4 in Gegenwart von Benzylalkohol und Ethanol mit In-situ-FTIR-Spektroskopie untersucht, wobei von der Korrelation des Partikelwachstums mit der entsprechenden Umwandlung der organischen Reagentien Gebrauch gemacht wurde (Abbildung 14c).^[237] Die beobachtete Reaktionskinetik für die Bildung von Benzylchlorid und Benzylether als organische Nebenprodukte sowie die damit einhergehende Abnahme der Ethyl- und Ethoxy-Spezies konnte auf diese Weise mit einer Reaktionskinetik erster Ordnung gedeutet werden. Auf diese Weise wurden der Reaktion zwei parallele Mechanismen – Alkylhalogenid- und Ether-Eliminierung – mit unterschiedlicher Kinetik zugeordnet, und ihre jeweilige Rolle bei der Bildung des nanoskaligen TiO_2 wurde diskutiert.

Da die optischen Eigenschaften von Nanopartikeln stark größenabhängig sind, können die Kristallisationsvorgänge sphärischer Partikel mit In-situ-UV/Vis-Methoden über die Änderung der Absorptionsmaxima beobachtet werden.^[281] Dieser indirekte Ansatz basiert auf dem Zusammenhang von Absorptionsverhalten und Partikelgröße und liefert daher verlässliche Aussagen über die durchschnittliche Größe und auch die Größenverteilung einer wachsenden Population von Nanokristallen. Dies erfordert jedoch eine strikte Beschränkung auf sphärische Teilchen, sodass Materialien mit anisotroper Morphologie auf diese Weise nicht erfasst werden können.

Wiederum können Beispiele für spezielle mechanistische Einblicke durch In-situ-UV/Vis-Spektroskopie im weiten Feld der ZnO-Synthese gefunden werden.^[244,282] Ein interessanter Fall ist die Bildung von ZnO-Nanopartikeln aus Zinkacetat und NaOH in Isopropylalkohol, deren In-situ-UV/Vis-Spektren auf einen Mechanismus schließen lassen, der von dem weithin anerkannten diffusionskontrollierten Prozess der Ostwald-Reifung abweicht. Stattdessen wurde ein Modell postuliert, das zwischen den wohldefinierten Endzuständen von Diffusions- und kinetischer Kontrolle angesiedelt ist und anhand der zusätzlichen oberflächenaktiven Rolle der Na^+ -Ionen weitere Perspektiven zur inhärenten Morphologiekontrolle durch Reaktanten bietet.

Eine weitere methodologisch umfassende Studie benutzte UV/Vis-, Raman-, XAS- und ^1H -NMR-spektroskopische Techniken, um die verschiedenen Wachstumsschritte von ZnO-Nanokristallen ausgehend von einem speziellen metallorganischen Präkursor in verschiedenen organischen Lösungsmitteln nachzuzeichnen (Abbildung 15).^[243] Dies er-

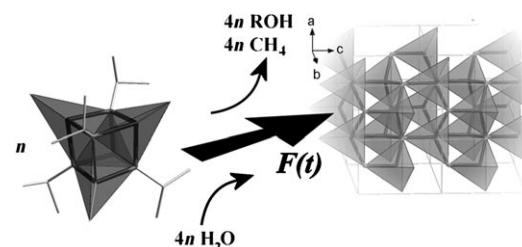


Abbildung 15. Selektive Bildung der Wurtzit-Modifikation von ZnO durch Reaktion metallorganischer Zink-Oxo-Heterocuban-Präkursoren mit Wasser. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [243]. Copyright 2010 American Chemical Society.

laubte die Zuordnung dreier Stufen für Nukleation und Wachstum: In der nukleationskontrollierten Phase übt die Wahl des jeweiligen Solvens den größten Einfluss aus, während das Partikelwachstum auf der entsprechenden Reaktionsstufe proportional zur Präkursor-Konzentration ist. Für sehr niedrige Präkursor-Gehalte wiederum ist das Wachstum der ZnO-Nanokristalle konzentrationsabhängig.

Generell sind die In-situ-Einsatzmöglichkeiten für Raman-Spektroskopie mit Wellenlängen im sichtbaren und IR-Spektralbereich durch starke Fluoreszenzinterferenz beschränkt, die durch organische Lösungsmittel, Verunreini-

gungen und Oberflächendefekte bedingt wird. Mithilfe der jüngst entwickelten UV/Raman-Technik können diese störenden Effekte nicht nur minimiert werden, sondern diese vielversprechende Strategie verbessert auch Signalintensität und Empfindlichkeit.^[283] Dies wird eindrücklich durch mechanistische Studien zur hydrothermalen Synthese mikroporöser Materialien wie AlPO-5^[284] oder Zeolith X^[285] belegt, die das bemerkenswerte Potential von In-situ-UV/Raman-Studien zur Auffindung der Bildungswege oxidischer Nanomaterialien im Allgemeinen aufzeigen.

Generell erfuhr das Gebiet der In-situ-Untersuchungen in den vergangenen Jahren eine besonders dynamische Entwicklung, sodass nun ein Arsenal verschiedenster Methoden zur Verfügung steht, um die kinetischen Verhältnisse und Nukleationsprozesse einer Vielzahl von Nanomaterialsynthesen aufzuklären. Jedoch zeigt bereits diese kurze Skizze, dass diese Einsichten im Falle nanoskaliger Oxide nur für eine recht beschränkte Anzahl von Systemen gewonnen werden konnten. Eine wichtige anstehene Aufgabe ist daher die Anwendung dieses analytischen Repertoires auf ternäre und höhere Oxidsysteme, die erfahrungsgemäß ein besonders hohes Potential und eine große Bandbreite für wichtige technische Anwendungen bieten. Auch in technischer Hinsicht ist die Zeitauflösung vieler In-situ-Methoden noch steigerungsfähig. Die Zukunft der In-situ-Studien wird gewiss von der Kombination komplementärer Ansätze geprägt sein, um einen ausgewählten Wachstumsprozess umfänglich und aus verschiedenen Blickwinkeln zu beleuchten. Die hier diskutierten Fallstudien illustrieren, dass In-situ-Studien der wohl direkteste Weg sind, um generelle Trends für Struktur- und Morphologiekontrolle auf der Nanoskala abzuleiten.

Schlussendlich aber bleiben alle diese Bemühungen um ein „Nano-Toolbox-Konzept“ unvollständig ohne die Entwicklung theoretischer Modelle für Nukleations- und Wachstumsprozesse in verschiedenen Reaktionsmedien. Leider übersteigt dieses herausfordernde und sich rasch entfaltende Forschungsgebiet die diesem Aufsatz gesetzten Diskussionsgrenzen, sodass der interessierte Leser am Schluss dieses Abschnitts auf einige repräsentative Arbeiten verwiesen wird.^[40,286–288] Sie demonstrieren die synergistischen Kräfte, die sich im Zusammenspiel von experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Wachstum von Nanomaterialien entfalten können, zu deren wesentlichsten Aufgaben z.B. die Simulation von Nukleationsvorgängen in Lösung gehört.

4. Innovative Anwendungen oxidischer Nanomaterialien

Nach der vorangegangenen Übersicht über die präparativen und analytischen Aspekte der nanostrukturierten Oxidmaterialien runden wir diesen Aufsatz ab, indem wir einen Blick auf den Status nanoskaliger Materialien in der heutigen industriellen Anwendung werfen. Anhand einiger Beispiele erläutern wir, wie die Forschung an oxidischen Nanopartikeln zu wichtigen neuen Anwendungen in industriellen Bereichen sowie im täglichen Leben führen kann.

Obwohl bereits das primäre Herunterskalieren makroskopischer Anwendungen auf nanoskopische Abmessungen viele nützliche Anwendungsmöglichkeiten eröffnet, liegt die besondere Faszination der Nanotechnologie in der Möglichkeit, fundamental neue Eigenschaften durch die Konstruktion von dünnen Filmen, Nanodrähten oder Nanopartikeln zu entdecken.

Darüber hinaus erfahren viele Materialeigenschaften beim Übergang auf die Nanoskala eine drastische Änderung unterhalb einer kritischen Größengrenze: Dies kann die mechanische Plastizität,^[289–291] die Temperatur für Phasenübergänge,^[292–295] die elektronischen Eigenschaften^[296,297] oder das magnetische Verhalten^[289,298] betreffen, nur um einige Beispiele zu nennen.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird die Vielzahl dieser empirischen Beobachtungen mit einer relativ begrenzten Zahl von Konzepten gedeutet. Dazu gehört allgemein die Beschreibung einer Eigenschaft als Funktion der Partikelgröße unter Annahme einer charakteristischen Längenskala: Im Speziellen kann dies die Minimalgröße für einen Versetzungsring für die Plastizität von Metallen sein oder die Domänengröße in ferroelektrischen und -magnetischen Materialien. Die damit verknüpften Effekte können z.B. auf illustrative Weise anhand des Übergangs von ferromagnetischem zu superparamagnetischem Verhalten in Partikeln beobachtet werden, deren Größe gering genug ist, dass thermische Schwingungen den Energiegewinn durch ferromagnetische Ordnung übercompensieren können, was mit einem Verlust der einheitlichen Spinorientierung einhergeht.^[299]

Nanomaterialen sind des Weiteren für ihren hohen Anteil an Oberflächenatomen bekannt, der für Partikelgrößen unterhalb von 10 nm leicht auf einige zehn at-% ansteigen kann.^[300] Die damit verbundenen Strukturumordnungen haben weiterhin eine stark erhöhte Reaktivität der Materialien zur Folge, sodass die verschiedenen Eigenschaften des massiven Bereichs und der Oberflächenregion mit einem Kern-Hülle-Modell angenähert werden können. Ein typisches Beispiel für diese Art von Größeneffekt ist die Reduktion der Glasübergangstemperatur in dünnen Filmen polymerer Gläser.^[293]

4.1. Industrielle Trends für die Produktion von Oxid-Nanomaterialien

Obwohl in den letzten Jahren die Zahl der spezialisierten und anspruchsvoll einsetzbaren Nanomaterialien auf Oxidbasis bemerkenswert angestiegen ist, konzentrieren sich die wesentlichen industriellen Anwendungen und Produktionsverfahren immer noch mehrheitlich auf einige kommerziell relevante „Klassiker“. Dass sich dieser Trend auch in der Grundlagenforschung auswirkt, haben wir in den vorangegangenen Abschnitten dargestellt, durch die sich besonders ZnO, TiO₂ und SnO₂ als „roter Faden“ ziehen. Die vorrangige Marktposition der binären Oxid-Nanomaterialien wird unter anderem aus einer neueren Übersicht englischer Firmen ersichtlich, die auf diesem Gebiet tätig sind.^[301]

Die Hauptmärkte liegen in den USA (49%) und in Europa (30%), wobei TiO_2 sowie Eisen- und Aluminiumoxide die quantitativen Marktführer bezüglich der hergestellten Mengen sind. In einer anderen Studie zur Toxizität von Nanomaterialien werden Eisenoxide, ZnO , TiO_2 und CeO_2 als die wichtigsten Materialien hervorgehoben.^[300] ZnO und TiO_2 werden auf breiter Basis in Sonnenschutzmitteln und Photokatalysatoren angewendet, während nanoskalige Eisenoxide für Trennprozesse (siehe Abschnitt 4.2) und in der Pigmentherstellung Anwendung finden. Kleinere CeO_2 -Nanopartikel (<10 nm) sind teilweise als Additive in Dieselskraftstoffen in Gebrauch.

Diese Verhältnisse spiegeln sich z. B. in der Schweiz in den folgenden Statistiken für die Produktion oxidischer Nanomaterialien in 2008 wider: TiO_2 (435 t/a), Eisenoxid (365 t/a), Aluminiumoxid (100 t/a, Partikelgrößen >100 nm), SiO_2 (75 t/a) und ZnO (70 t/a).^[302] Gesamthaft blieben die wichtigsten Einsatzgebiete für Nanomaterialien auch in den vergangenen Jahren die Lack- und Farbenindustrie, die Kosmetikindustrie sowie die Herstellung von Katalysatoren und Polymer-Kompositen. Nanokomposite werden häufig unter Verwendung von nanoskaligen Tonmineralien hergestellt, wobei auf die Fraktion der natürlich vorkommenden Ressourcen mit einer Partikelgröße unterhalb von 100 nm zurückgegriffen wird, um kostengünstiges Füllmaterial zu gewinnen, das die mechanische Stärke und allgemeine Belastbarkeit des jeweiligen Materials verbessert.^[303] Im Bereich der spezialisierten Anwendung von Nanopartikeln sind die technologischen Interessen derzeit auf Quantenpunkte für Authentifizierungsprozesse, magnetische Speichermedien und nanoporöse Batterien und Sensoren ausgerichtet.

Im Folgenden konzentrieren wir uns auf drei ausgewählte Beispiele, anhand derer diskutiert wird, wie die maßgeschneiderte Synthese oxidischer Nanomaterialien den Weg zu bislang unbekannten Eigenschaften und Anwendungen über die bekannten makroskopischen Phänomene hinaus eröffnet.

4.2. Magnetische Trennung katalytischer Nanopartikel

Trotz der herausragenden katalytischen Eigenschaften von Nanomaterialien kann ihre Abtrennung von den Produkten einer gegebenen Reaktion und ihre darauffolgende Regenerierung zu einem beträchtlichen technischen Problem werden, das für die reaktivsten Partikelgrößen im Bereich unter 10 nm besonders herausfordernd ist. Es ist offensichtlich, dass die Fixierung der Nanoteilchen auf einem inertnen Trägermaterial nicht die effizienteste Lösung ist. Obwohl die anschließende Entfernung nanoskaliger Katalysatoren durch Filtrieren oder Zentrifugieren eine bessere Möglichkeit ist, sind beide Prozesse immer noch zu zeitaufwendig für industrielle Produktionsverfahren.^[304]

Daher werden schnelle und selektive Trennverfahren durch magnetische Separation für ein weites Spektrum industrieller Verfahren – von der Erzaufbereitung bis hin zur Lebensmittelindustrie – verwendet (Abbildung 16a und b).^[304]

Da das Prinzip der magnetischen Trennung nur auf Materialien mit entsprechenden ferromagnetischen Eigenschaf-

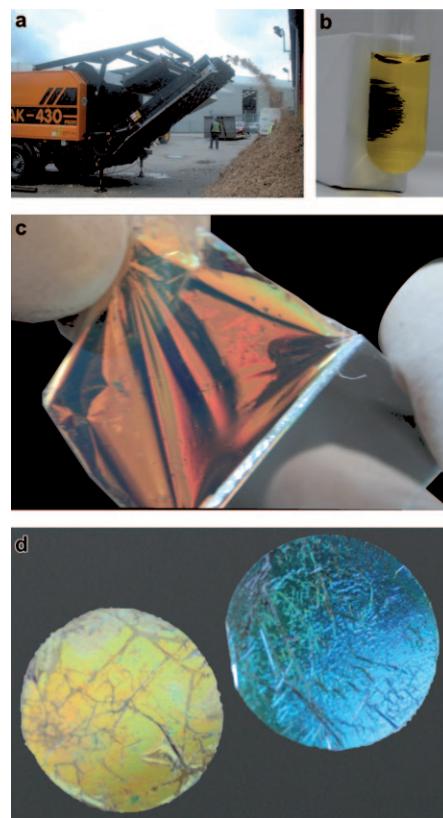


Abbildung 16. a) Abbildung eines industrieüblichen magnetischen Separators (der Magnet befindet sich in einer Box, die oberhalb des Förderbandes aufgehängt ist); b) magnetische Trennung im Labormaßstab (1.5-mL-Gefäß); c) Polycarbonat-infiltrierte Bragg-Reflektoren können vom Glassubstrat abgelöst und d) wieder auf einen Si-Wafer übertragen werden.^[335] Abdruck mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

ten angewendet werden kann, müssen viele Nanokatalysatoren mit einem magnetischen Kern versehen werden. Dessen gegebenenfalls unerwünschte Eigenschaften werden oft mit einer Kern-Hülle-Strategie auf ein Minimum reduziert. Um Nebeneffekte wie weiteres Partikelwachstum oder die Agglomeration in mehrkernige Teilchen zu verhindern, können die Materialien nach der Synthese mit einem Stabilisierungsreagens versehen werden (Peptisierung). Zwar werden magnetische Separationsverfahren in der Biotechnologie extensiv verwendet,^[305–307] doch ist die Anzahl der auf diese Weise abtrennbaren anorganischen Katalysatoren immer noch recht begrenzt.

Ein besonders elegantes Beispiel ist der Einsatz von Magnetit-Nanokatalysatoren (Fe_3O_4) beim Schutz von Hydroxygruppen mit Trimethylsilyl(TMS)-Gruppen.^[308] Magnetit und Maghämiet ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sind leicht zugänglich und günstig erhältlich, sodass sie weithin für die Magnetisierung von Katalysatormaterialien durch die Bildung von Kern-Hülle-Partikeln verwendet werden.^[299] Obwohl seine höhere magnetische Sättigung Magnetit auf den ersten Blick als magnetisches Material der Wahl erscheinen lässt, ist seine rasche Oxidation zu Maghämiet, die zudem mit konventionellen Röntgenbeugungsmethoden schwierig nachweisbar

sein kann, ein entscheidender Nachteil.^[299,309] Der direkte Kontakt zwischen katalytischer Substanz und magnetischem Kern kann mittels einer dünnen Schicht amorphen Siliciumdioxids verhindert werden oder alternativ durch die Beschichtung mit synthetischen oder Biopolymeren, wie in der Biotechnologie üblich.^[306] Für die Anwendung anorganischer Katalysatoren ist jedoch amorphes Siliciumdioxid als Trennschicht vorzuziehen, da es eine Reihe von Vorteilen bietet, z.B. seine leichte Abscheidung aus der Lösung unter Kontrolle der erhaltenen Schichtdicke, seine elektrisch isolierenden Eigenschaften und die Anwesenheit hydrophiler Silanolgruppen auf der Oberfläche, die als Ankerpunkte für weitere Funktionalisierungsreaktionen genutzt werden können.^[310–313] Siliciumdioxidbeschichtete magnetische Kerne erleichtern auch in großem Umfange die Abtrennung homogener Katalysatoren,^[314] doch wenden wir uns im Folgenden gezielt ihrem Einsatz in der heterogenen Katalyse zu.

Wie weiter oben erwähnt, beruht die industrielle Bedeutung von TiO_2 auf seinem Gebrauch als Weißpigment (in der Rutil-Modifikation) und als (Photo-)Katalysator (hier vorzugsweise in der Anatas-Form).^[315] Nachdem sich die direkte Kombination photokatalytischer TiO_2 -Partikel mit magnetischen Eisenoxid-Kernen infolge wechselseitiger Zersetzungserscheinungen als wenig erfolgreich erwiesen hatte,^[316] wurden die inneren magnetischen Regionen mit amorphen Siliciumdioxidschichten geschützt.^[317] Die konventionelle Sol-Gel/Kalzinierungsroute zur Ankoppelung der TiO_2 -Partikel an die siliciumoxidbeschichteten magnetischen Zentralteilchen wurde vor kurzem in einer überaus detaillierten Studie zur direkten Abscheidung von Titandioxid auf vereinzelten magnetischen Nanopartikeln optimiert.^[317] Während der herkömmliche Sol-Gel-Prozess mehrkernige Partikel mit einer relativ kleinen Oberfläche hervorbringt, hat eine merkliche Erhöhung des Wasseranteils im Reaktionssystem die Nukleation von Titandioxidpartikeln und ihre darauffolgende Heterokoagulation mit den siliciumoxidbeschichteten Magnetit-Partikeln zur Folge. Dieser Bildungsmechanismus erfordert eine sorgfältige Einstellung des pH-Werts im Bereich zwischen 3 und 4, um sicherzustellen, dass beide Teilchensorten entgegengesetzt geladen sind (Abbildung 17). Obwohl die erhaltenen kristallinen Anatas-Nanopartikel bereits eine gute Haftung an den siliciumoxidüberzogenen

Magnetit-Teilchen zeigen, konnte die Kompositbildung durch Kalzinieren bei 250°C und höheren Temperaturen noch weiter verbessert werden, ohne dass eine signifikante Abnahme der spezifischen Oberfläche beobachtet wurde.

Der entscheidende Vorteil der Heterokoagulations-Strategie im Vergleich zu bekannten Methoden liegt in der erhaltenen hohen Oberfläche der magnetisch funktionalisierten TiO_2 -Katalysatoren. Es ist daher zu erwarten, dass dieser Ansatz auf andere magnetisch separierbare katalytische Systeme angewendet werden kann. Dafür müssen allerdings die folgenden Voraussetzungen gegeben sein: a) Es muss ein pH-Fenster existieren, innerhalb dessen Katalysatorpartikel und Siliciumdioxidträger gegensinnige Oberflächenladungen aufweisen, und b) die gebildeten Komposit-Produkte müssen eine ausreichende thermische Stabilität für die Nachbehandlung aufweisen, sodass keine nennenswerten Einbußen an spezifischer Oberfläche auftreten. Ein zweistufiger Prozess, der die separate Synthese von katalytischen und magnetischen Teilchen und ihre darauffolgende Mischung bei einem optimierten pH-Wert beinhaltet, würde somit den Zugang zu einer Vielzahl magnetisch rezyklierbarer Katalysatorsysteme eröffnen. Zur weiteren Lektüre sind in Tabelle 8 einige repräsentative Beispiele magnetisch abtrennbarer Katalysatoren zusammengestellt.

Tabelle 8: Kern-Hülle-Nanopartikel für magnetisch abtrennbar Katalysatoren.

Katalysator	Spezielle Aspekte	Lit.
Fe_3O_4	Katalysiert den Schutz von Hydroxygruppen mit TMS	[308]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Verbunden mit einem katalytischen Ru-Komplex	[314]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$	Lichtinduzierter Zerfall des Kerns	[316]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	Studien zum Einfluss von Eduktkonzentration, Zeit und Temperatur	[317]
$\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	Reverse-Micellen-Technik	[318]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SiO}_2:\text{Ti}$	Selektive Oxidationen mit H_2O_2	[309]
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$	Elektrostatisches Anhaften von Gold-Nanopartikeln, Tests zur Umwandlung von CO in CO_2	[319]

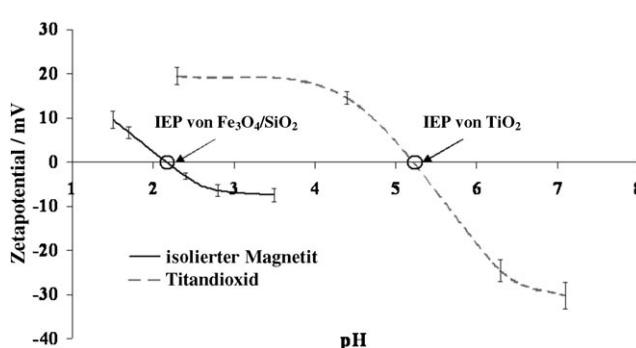


Abbildung 17. Verlauf des Zetapotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Beschichtung von Magnetit- und TiO_2 -Nanopartikeln (die isoelektrischen Punkte (IEPs) der Partikel sind jeweils gekennzeichnet).^[317] Copyright, Springer Verlag, 2010. Abdruck mit Genehmigung.

Nach diesem Blick auf Syntheseapplikationen nanoskaliger Oxide wenden wir uns nun ihren Anwendungen in der Analyse zu. Als Beispiel wurde dafür das interdisziplinäre Feld der photonischen Kristalle ausgewählt.

4.3. Anorganische Nanopartikel als Bausteine für eindimensionale photonische Kristalle

Bei photonischen Kristallen handelt es sich um periodische Anordnungen lichtstreuender Einheiten, deren Periodizität in der Größenordnung der betrachteten Wellenlänge liegt. Eindimensionale photonische Kristalle sind auch als Bragg-Reflektoren oder dünne optische Filter bekannt und werden aus periodischen Stapelfolgen dünner Filme zweier Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes kon-

struiert.^[320,321] Ein gewisser Anteil einer Welle, die sich von einem Material zum anderen bewegt, wird dabei reflektiert, wobei das Verhältnis von Reflexion zu Transmission vom Unterschied in den Brechungsindices abhängt.

Ein jeder photonische 1D-Kristall hat eine charakteristische photonische Bandlücke, die zur Undurchlässigkeit für entsprechende Wellenlängen führt, sodass diese stattdessen reflektiert werden (eine genauere Beschreibung dieses Phänomens ist in Lit. [320,321] zu finden). Die Wellenlänge λ_{\max} , bei der maximales Reflexionsvermögen beobachtet wird, hängt wie folgt von der Schichtdicke der Stapelfolge ab:

$$\lambda_{\max} = 2(n_l d_l + n_h d_h) \quad (1)$$

wobei n den Brechungsindex und d die Schichtdicke des jeweiligen Materials mit höherem (h) oder niedrigerem (l) Brechungsindex bezeichnen.

Hierbei ist zu beachten, dass Gleichung (1) nur für Lichtwellen gilt, die sich senkrecht zur Stapelfolge bewegen. Wenn der Einfallswinkel geneigt wird, bewegt sich λ_{\max} normalerweise in Richtung größerer Wellenlängen (siehe Abbildung 18). Der Anteil R des Lichts einer spezifischen Wellenlänge, der tatsächlich reflektiert wird, hängt darüber hinaus von der Differenz der Brechungsindices ab, wobei n_s den Brechungsindex des Substrats bezeichnet und N die Zahl der Schichten:^[320]

$$R = \left(\frac{1 - Y}{1 + Y} \right)^2 \quad \text{mit } Y = \left(\frac{n_h}{n_l} \right)^{N-1} \frac{n_h^2}{n_s} \quad (2)$$

Da die Opazität von Pulvern und Kolloiden durch die Lichtstreuung der Partikel bedingt wird, werden sie transparent, sobald die Partikelgrößen deutlich unter der Wellenlänge des einfallenden Lichts liegen. Diese Prinzipien gelten auch für poröse dünne Filme mit den entsprechenden Partikelabmessungen, sodass diese gesamthaft wie homogene Materialien mit einem effektiven Brechungsindex betrachtet werden können.^[322]

Der Vorteil poröser Bragg-Reflektoren liegt darin, dass ihre maximale Reflexionswellenlänge vom Brechungsindex des Poreninhalts abhängt. Dieser Effekt kann für die Anwendung in Sensoren genutzt werden: So kann z.B. die Wellenlängenverschiebung organischer Lösungsmittel mit Bragg-Reflektoren detektiert werden, die aus weniger als zehn Schichten von SiO_2 - und TiO_2 -Nanopartikeln aufgebaut sind (Abbildung 18, links; siehe auch Tabelle 9).^[323,324] Dies ist vor kurzem für den Zusammenhang der entsprechenden Wellenlängenverschiebung mit dem Partialdruck von Toluol demonstriert wurden.^[325] Die Empfindlichkeit dieses Sensor-typs kann darüber hinaus durch Dotieren der Stapelfolge mit einer dickeren Schicht erhöht werden, die innerhalb der optischen Bandlücke erlaubte Zustände erzeugt, was einen scharfen Einschnitt im ansonsten breiten Reflexionspeak zur Folge hat (Abbildung 18, rechts).^[324,326]

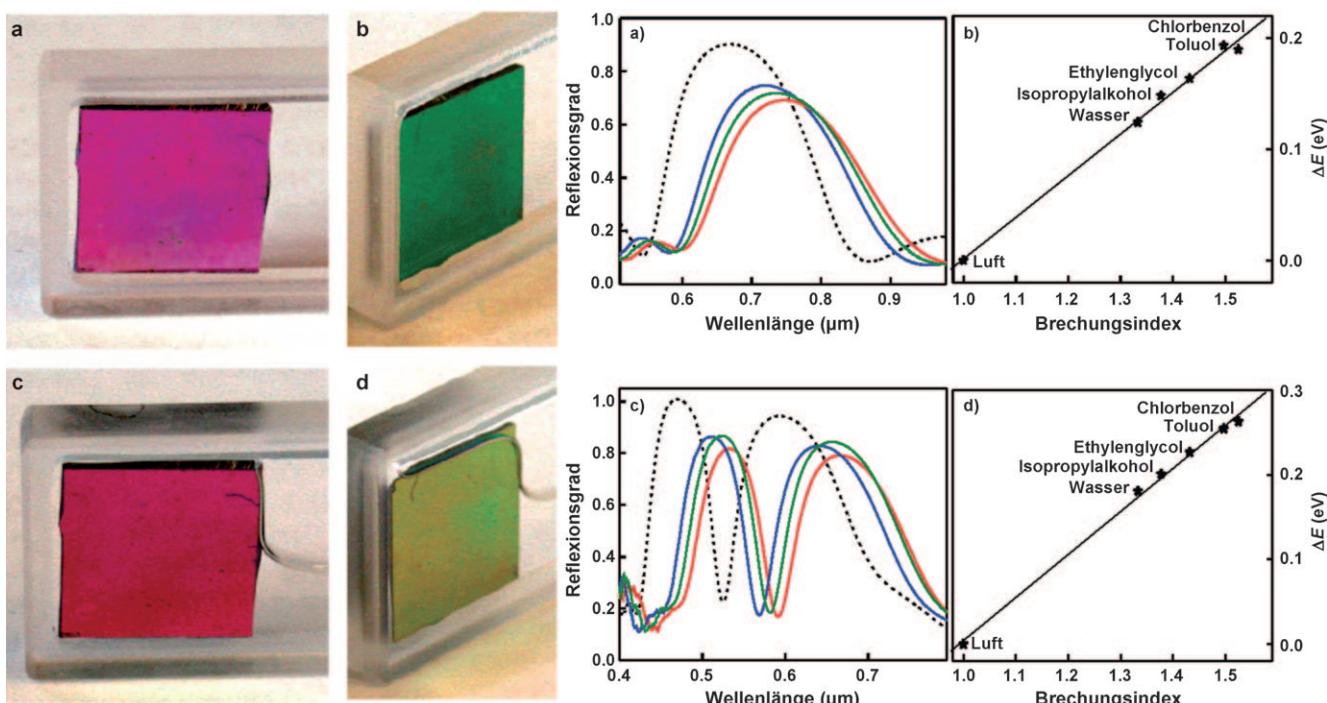


Abbildung 18. Links: a, b) Bragg-Reflektor aus vier Doppelschichten von TiO_2 und SiO_2 in Luft; c, d) der gleiche Bragg-Reflektor in Ethanol-Atmosphäre unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit der maximalen Reflexion.^[323] Rechts: a, b) optisches Signal eines Bragg-Reflektors aus acht Doppelschichten von TiO_2 - und SiO_2 -Nanopartikeln in Luft (gepunktete Linie), Wasser (blau), Etylenglycol (grün) und Chlorbenzol (rot); c, d) optisches Signal eines Bragg-Reflektors mit einem optischen Defekt (eine der SiO_2 -Schichten in der Mitte der Stapelfolge ist dicker als die anderen), der eine genauere Bestimmung der Peakposition erlaubt.^[324] Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [323,324]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Tabelle 9: Poröse Bragg-Reflektoren für Sensoranwendungen.

Komponenten	Spezielle Aspekte	Lit.
TiO ₂ und SiO ₂	Sensoren für organische Solventien in den Poren	[323–325]
TiO ₂ (verschiedene Partikelgrößen)	Bragg-Reflektor aus einem einzigen Material	[329]
SiO ₂ , TiO ₂ , SnO ₂ , SnO ₂ :Sb	Konstruktion halbleitender Bragg-Reflektoren	[327]
TiO ₂ (verschiedene Partikelgrößen)	Erhöhung der Effizienz von Grätzel-Zellen mit porösen Bragg-Reflektoren	[328]
TiO ₂ und SiO ₂	Oberflächenfunktionalisierung der Poren für spezifischere Sensoreigenschaften	[336]
TiO ₂ und Poly-HEMA	Ausdehnungseffekt von Poly-HEMA für besonders empfindliche Wassersensoren	[330]
Polymerinfiltierte Stapelfolgen	Flexible Bragg-Reflektoren	[332–335]

Aufgrund ihrer ausgeprägt unterschiedlichen Brechungsindices ergänzen sich TiO₂ und SiO₂ perfekt zur Herstellung von Bragg-Reflektoren, aber auch andere Oxidkombinationen sind vielversprechend: So würde der Ersatz des isolierenden SiO₂ mit reinem oder Antimon-dotiertem Zinnoxid (Sb:SnO₂, ATO) die Möglichkeit eröffnen, photoinduktive Bragg-Reflektoren zu konstruieren, die z. B. die Effizienz von Solarzellen, die Farbstoffe als Sensibilisatoren enthalten, noch beträchtlich steigern könnten.^[326–328] Für die Konstruktion poröser Bragg-Reflektoren jedoch sind oft nicht einmal zwei verschiedene Materialien notwendig, da die periodische Modulation des Brechungsindex auch durch eine entsprechende Änderung der Porengröße erreicht werden kann.^[329]

Weitere Optionen, um den Anwendungsbereich von Bragg-Reflektoren zu erweitern und sie gezielt zu funktionalisieren, werden durch deren Kombination mit organischen Molekülen und Polymeren eröffnet. Schwellungseffekte in den organischen Schichten solcher hybrider Bragg-Reflektoren zeigen in hochpräziser Weise bereits die Gegenwart von Lösungsmitteldämpfen in geringer Konzentration an, während die anorganischen Schichten als Material mit hohem Brechungsindex fungieren. Ein neueres Beispiel zur Umsetzung dieser Strategie ist die Herstellung eines Bragg-Reflektors aus Schichten von TiO₂ und Poly-HEMA [Poly-(hydroxyethylmethacrylsäure)].^[330] In ähnlicher Weise würde es die Einlagerung magnetischer Zentren zwischen flexible Polymerschichten erlauben, den Schichtabstand solcher Bragg-Reflektoren mit magnetischen Feldern zu steuern.^[331]

Flexible Bragg-Reflektoren können schlussendlich auch durch die Einlagerung von Polymeren in die Poren nanostrukturierter Schichtarchitekturen erhalten werden. Die resultierenden Nanokomposit-Reflektoren können mit Substraten kombiniert werden, die unter hoher mechanischer Belastung stehen und daher nicht zusammen mit den inhärent brüchigeren Bragg-Reflektoren aus keramischen Bestandteilen verwendet werden können.^[332–335] Dies wird am Beispiel Polycarbonat-haltiger Bragg-Reflektoren besonders deutlich, die sogar von einer ersten Oberfläche entfernt und auf eine weitere wieder aufgebracht werden können (Abbildung 16 c und d).^[335]

Zusammenfassend zeichnen sich eindimensionale photonische Kristalle auf der Basis von Nanomaterialien dadurch aus, dass sie Veränderungen in der chemischen Umgebung ihrer Poren in ein sehr einfach auslesbares optisches Signal mit durchstimmbarer Wellenlänge übersetzen können. Obwohl die Transparenz der Ausgangsmaterialien eine notwendige Voraussetzung für die Herstellung solcher Bragg-Spiegel ist, steht doch ein umfangreiches Arsenal an Konstruktionselementen zur Verfügung: Insbesondere die zahlreichen möglichen Kombinationen oxidischer und anderer anorganischer Nanopartikel mit Polymeren und funktionalisierten Oberflächen sind kaum auszuschöpfen. Die auf diese Weise zugänglichen Bauteile bieten ein weites Einsatzspektrum, das von Sensoren für gasförmige und gelöste Stoffe über farbstoffsensibilisierte Solarzellen hin zu leicht ablösbarer Bragg-Reflektoren für Dekorationszwecke reicht.

Wir schließen nun diesen kurzen Einblick in das technische Potential der oxidischen Nanomaterialien mit einem Ausblick auf ihre Schlüsselstellung im rasch sich entwickelnden Gebiet der nanomagnetischen Anwendungen.

4.4. Magnetische Eigenschaften nanostrukturierter Oxide

Im Laufe der letzten Jahre haben verdünnte magnetische Halbleiter („dilute magnetic semiconductors“, DMS) ein reges Forschungsinteresse erweckt, da sie ein hohes Anwendungspotential auf dem Gebiet der Spintronik („spin transport electronics“) aufweisen. Spintronik ist mit einer hohen Erwartungshaltung verknüpft, sodass man insbesondere in den Bereichen der Datenverarbeitung, der LED-Technologie und der Entwicklung ultraschneller optischer Schalter auf geradezu revolutionäre Fortschritte hofft.

Die einfachste Art, einen spinpolarisierten Stromfluss zu erzeugen, besteht darin, Strom durch ein ferromagnetisches Medium zu leiten, d.h. ein Bauteil mit Riesenmagnetwiderstand (giant magnetoresistance, GMR) zu erzeugen.^[337–339] Zu diesem Zwecke bieten komplexe oxidische Materialien (z.B. Manganite, Doppel-Perowskite, Spinell-Ferrite) ein gewaltiges Repertoire elektronischer Eigenschaften, das für verschiedene spintronische Anwendungen maßgeschneidert werden kann.^[340] Prinzipiell kann eine elektrische Spin-Injektion auch erreicht werden, indem der Stromfluss durch einen metallischen Ferromagneten läuft, doch die weit auseinanderliegenden Impedanzbereiche von ferromagnetischen Materialien und Halbleitern verhindern die Effizienz der Injektion über eine Metall-Halbleiter-Grenzfläche hinweg deutlich. Da Halbleiter mit intrinsischem Magnetismus derzeit nur bei tiefen Temperaturen außerhalb der praktisch diskutablen Bereiche angewendet werden können,^[341,342] wurde die Dotierung klassischer Halbleitermaterialien als

eine vielversprechende Strategie diskutiert, um die Materialeigenschaften beider Typen in verdünnte magnetische Halbleiter mit Curie-Temperaturen (T_c) oberhalb von Raumtemperatur zu kombinieren.^[343]

Dieser Effekt wurde z. B. nach der Dotierung von TiO_2 mit ca. 7 at-% Co beschrieben, und andere Oxide (z. B. ZnO oder SnO_2) wurden ebenfalls durch Zusatz geringer Anteile von Co oder Mn in verdünnte magnetische Halbleiter überführt. Sogar im Falle gänzlich undotierter Verbindungen konnten die gewünschten Eigenschaften beobachtet werden.^[344]

Diese Resultate müssen jedoch mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden, da sowohl ihre Reproduzierbarkeit wie auch ihr theoretischer Hintergrund derzeit noch kontrovers diskutiert werden.^[344–347] So sind die zugrundeliegenden Dotierungsprozesse in präparativer Hinsicht sehr anfällig für die Bildung von Artefakten, die ihren Ursprung z. B. in versehentlich eingebauten minimalen Verunreinigungen haben können, die während der Herstellung nicht vollständig ausgeschlossen werden können (Staubspuren, anhaftende Partikel an Pinzetten oder Pigmente in Markierungslösungen).^[344, 348]

Die noch andauernde Debatte um DMS-Materialien auf Zinkoxid-Basis mit hohen T_c -Werten^[349] hebt den „entscheidenden Unterschied zwischen einem *magnetischen Halbleiter* und einem *Halbleiter mit magnetischem Verhalten*“ hervor.^[350] In einem kürzlich zu diesem Thema erstellten Übersichtsartikel wird deutlich auf die methodologischen Fallstricke hingewiesen, die zu letzterem Szenario führen können. So kann das beobachtete magnetische Verhalten effektiv durch die Bildung einer sekundären magnetischen Phase hervorgerufen werden, die entsteht, wenn die Löslichkeitsgrenze des zugegebenen Dotierungsmaterials in der festen Wirtverbindung überschritten wird.^[350] Oberhalb einer kritischen Perkolationsschwelle können solche Defekte zu einem zusätzlichen Energieband führen. Die Korrelation von Substitutionseffekten muss ebenfalls sorgfältig ausgeschlossen werden, da sie den durchschnittlichen Impuls eines Fremdatoms durch gegenseitige Auslöschung in antiferromagnetischen Paaren herabsetzen kann.^[350] Da die Auflösung herkömmlicher Röntgen-Pulverdiffraktionsmethoden nicht ausreichend ist, um diese schwer zugänglichen Effekte aufzuspüren, sind für die Qualitätskontrolle von DMS-Materialien ausgefeilte Kombinationen hochauflösender XRD-Techniken mit XAS-Methoden unverzichtbar. Linearer Röntgendiffraktionsmuster (XLD), insbesondere XANES-Untersuchungen unter Verwendung linear polarisierter Röntgenstrahlung, haben sich als besonders hilfreich erwiesen, um die genaue Umgebung substituierter Atome zu charakterisieren. Dies wurde für Cobalt-dotierte epitaktische ZnO -Filme dargelegt, die sich auf diesem Wege als paramagnetisch erwiesen.^[350] Um die Bildung sekundärer ferromagnetischer Phasen zu verhindern, wurde Kupfer als ideales Dotierungsmaterial zur Erzeugung von Raumtemperatur-Ferromagnetismus (RTFM) in ZnO vorgeschlagen.^[349] In einer vor kurzem erschienenen entsprechenden Studie wurde der RTFM Cu-dotierter Zinkoxid-Nanodrähte, die durch chemische Gasphasenabscheidung hergestellt wurden, sowohl auf die ferromagnetische Ordnung der erhaltenen Proben wie auch auf extrinsische Quellen (CuO -Nanopartikel) und intrinsische Ursachen

($\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ -Nanodrähte) zurückgeführt. Ihre Einflüsse auf den gesamthaft resultierenden Ferromagnetismus wurden durch nachfolgende Tempersexperimente in Zn - bzw. in Zn/O_2 -Atmosphären differenziert.^[351]

Eine alternative Strategie, um Magnetismus an Grenzflächen zu erzeugen, wurde kürzlich für ZnO -Nanopartikel entwickelt, die mit einer selbstorganisierten Monoschicht („self assembled monolayer“, SAM) aus Dodecathiol oder Dodecylamin überzogen wurden.^[352] Die Eigenschaften dieser Komposite sind dem Ferromagnetismus recht ähnlich, was mithilfe eines Ladungstransfermechanismus von ZnO zu den organischen Molekülen gedeutet wurde und anhand ähnlicher Effekte für thiolhaltige SAMs auf Goldoberflächen bestätigt werden konnte.^[353, 354]

Dies sind eindrückliche Beispiele für das Auftreten neuartiger Phänomene in nanoskaligen Oxiden, und es bleibt nun zu untersuchen, inwiefern dieser magnetische Ladungstransfereffekt auf ein weites Spektrum anderer Materialien übertragen werden kann, das weitere Oxide und Halbleiter (z. B. Si, Ge, GaAs,...) umfasst. Sollte dies der Fall sein, so wäre der Ersatz der organischen SAMs durch thermisch und mechanisch belastbarere anorganische Beschichtungen anzustreben, um die für zukünftige nanomagnetische Technologien benötigten Nanofunktionseinheiten mit extrem dünnen magnetischen Schichten weiterentwickeln zu können.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es liegt auf der Hand, dass die hier gegebene Synopsis neuerer Entwicklungen in der Synthese und Anwendung oxidischer Nanomaterialien nur die Umrisse dieses sich weiterhin rasch entwickelnden und ungemein vielfältigen Forschungsfeldes skizzieren kann. Dennoch aber können am Ende dieses Aufsatzes die in der Einleitung aufgeworfenen Fragen auf positive Weise beantwortet werden: Im Zuge der vergangenen „sieben fetten Jahre“ auf diesem Gebiet konnten wir beobachten, wie der präparative, methodologische und technische Fortschritt bei der Entwicklung nanostrukturierter Oxide stetig anwuchs, ohne dass sich eine Grenze abzeichneten würde. Vergleicht man dies mit der Situation in den 90er Jahren, so zeigen die meisten Arbeiten zu Oxid-Nanomaterialien nun eine deutliche multidisziplinäre und anwendungsorientierte Ausrichtung, sodass sich der allgemeine Trend von den fundamentalen präparativen Studien fortbewegt und die technische Produktion mit dem Blick auf zukünftige Innovationen im Vordergrund steht.

Auf der präparativen Ebene werden die klassischen Techniken in Lösung (z. B. Sol-Gel- und Hydrothermalsynthesen) weiterhin vielfältig angewendet, doch sind sie durch die Kombination mit neuartigen Ansätzen – insbesondere Mikrowellen- und Ultraschallmethoden – deutlich ausdifferenziert worden. In den kommenden Jahren ist daher zu erwarten, dass diese individuellen Strategien noch feiner abgestimmt werden, sodass am Ende ein „Baukastensystem“ aus Hybrid-Methoden zur Verfügung stehen könnte, dessen Einzelkomponenten (MW, US HT, IL und andere Techniken) eine individuelle Lösung für nahezu jedes Syntheseproblem bieten.

Obwohl die Mehrzahl der gegenwärtigen präparativen Aktivitäten an vorderster Front noch auf die kommerziell wichtigsten binären Zielsubstanzen wie TiO_2 , ZnO , SiO_2 und Eisenoxide ausgerichtet ist, hat doch die anspruchsvolle Synthese komplexer Materialien neue Zugänge zu Oxid-Nanokatalysatoren aus mehreren Komponenten geschaffen, und sie ebnet den Weg zur selektiven Kontrolle von Phase und Morphologie vieler wichtiger ternärer Oxidysteme, zu denen unter anderem nanostrukturierte Spinelle, Granate und Perowskite gehören. Während in den Pionierjahren der Nanochemie die templatgesteuerten Synthesen besonders im Vordergrund standen, werden Template derzeit mehr und mehr durch „smarte Solventien“ wie ionische Flüssigkeiten und physikochemische Strategien zur Morphologiekontrolle ersetzt: So steht das große Potential der Kavitations- und „hot spot“-Phänomene, die bei mikrowellen- und ultraschallgesteuerten Prozessen auftreten, erst am Anfang seiner präparativen Nutzung.

Verständlicherweise ist es zunehmend schwierig geworden, mit diesen dynamischen Entwicklungen im Hinblick auf ihr mechanistisches Verständnis Schritt zu halten. Genaue Einsicht in die Nukleations- und Wachstumsprozesse von Nanomaterialien ist jedoch unverzichtbar, um ein Reaktionssystem durch das „Bermuda-Dreieck“ aus Phasen-, Zusammensetzungs- und Morphologiekontrolle zum gewünschten oxidischen Produkt zu navigieren. Diese Aufgabe wird deutlich anspruchsvoller, wenn zwei oder mehrere Kationen in ein einziges Nanomaterial hinein zu organisieren sind – ganz zu schweigen von den vielfältigen Möglichkeiten, auch im anionischen Teil der Struktur zu substituieren und so Oxyhalogenide oder Oxynitride zu generieren. Glücklicherweise ist auch die zur Verfügung stehende Auswahl an In-situ-Methoden für mechanistische Studien im Laufe des letzten Jahrzehnts beträchtlich angewachsen, sodass die Genauigkeit und Effizienz z.B. der wichtigsten In-situ-Beugungstechniken es nun erlaubt, die Bildungsprozesse wichtiger ternärer Oxide in Echtzeit zu beobachten. Auf diese Weise konnte der Einfluss von Templayern und Reaktionsparametern auf die Phase und Morphologie der entstehenden Oxidmaterialien für eine zunehmende Anzahl von Beispielen geklärt werden, sodass sich die ersten präparativen Trends am wissenschaftlichen Horizont abzeichnen. Hochspezialisierte In-situ-XAS- und In-situ-SAXS/WAXS-Methoden liefern weitere entscheidende Informationen über das Einsetzen und die Zeitskala von Nukleationsprozessen, und das darauf oft folgende Wechselspiel verschiedener Produkttypen wurde für viele Prozesse auf der Basis der so erhaltenen Datensätze hoher Qualität modelliert. Es bleibt nun zu hoffen, dass diese vielversprechenden Entwicklungen alsbald den „präparativen Flaschenhals“ der immer noch schwierigen Morphologiekontrolle ternärer oxidischer Nanomaterialien weiten werden.

Hierbei ist es besonders wichtig, dass die Einsichten aus In-situ-Untersuchungen für die optimale großtechnische Produktion oxidischer Nanomaterialien umgesetzt werden. Die hier verlangten Kriterien der synthetischen Robustheit, Effizienz und Verlässlichkeit können auf der Basis des mechanistischen Reaktionsverständnisses besonders nachhaltig erfüllt werden.

Auch die neu aufkommenden Anwendungsbereiche oxidischer Nanomaterialien, z.B. in magnetisch abtrennbaren Katalysatoren oder optischen Gassensoren, erfordern eine präzise Kontrolle der ablaufenden Abscheidungs-, Ausfällungs- und Beschichtungsmechanismen auf hohem technischem Niveau. Das herausfordernde allgemeine Ziel, die gegenwärtig genutzten Technologien komplett auf die Nanoskala zu überführen, kann nur durch vereinte Anstrengungen auf den Gebieten der präparativen, mechanistischen und theoretischen Studien erreicht werden. Prinzipiell verfügen Chemiker nun über das methodologische Instrumentarium, um die oxidische Nanotechnologie in den Dienst der wichtigsten und weltweit dringendsten Aufgaben des 21. Jahrhunderts zu stellen, unter denen die Suche nach erneuerbaren Energie- und Wasserressourcen oberste Priorität hat. Dies erfordert weit ausgedehnte interdisziplinäre Aktivitäten, um das immense empirische Wissen zu vereinheitlichen und klare, allgemein anwendbare Regeln zum schnellen und flexiblen Design der für diese Zwecke erforderlichen Oxid-Nanomaterialien aufzustellen. Dieses faszinierende Forschungsfeld mit seinen vielfältigen Facetten übt einen wachsenden Reiz auf Wissenschaftler aus, die aber im gleichen Zuge eine zunehmende Verantwortung bei der Lösung der in den kommenden Jahrzehnten anstehenden Probleme tragen: wichtige konkrete Themen sind hierbei die Wasserspaltung für neue Energietechnologien auf Wasserstoffbasis, die großtechnische Abwasserreinigung mit neuen Photokatalysatoren, miniaturisierte Formen der Energiespeicherung und des „Energy Harvestings“ sowie personalisierte Nanosensoren zur schnellen Erkennung unmittelbarer Umwelt- und Gesundheitsgefährdungen, besonders im urbanen Umfeld. Am Ende dieses Aufsatzes steht somit die Aufforderung, das einzigartige Potential oxidischer Nanomaterialien für die wachsenden Bedürfnisse der modernen Gesellschaft auszuschöpfen.

Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds (SNSF Professorship PP002-114711/1) und durch die Universität Zürich gefördert. Die Autoren danken dem EMEZ (Electron Microscopy ETH Zurich) und dem Zentrum für Mikroskopie und Bildanalyse der Universität Zürich. Unser besonderer Dank gilt Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt (Karlsruhe Institute of Technology) für seine großzügige Unterstützung bei In-situ-XAS-Studien und Prof. Dr. Wolfgang Bensch (Christian-Albrechts-Universität Kiel) für die ertragreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der In-situ-EDXRD-Untersuchungen.

Eingegangen am 14. Januar 2010
Online veröffentlicht am 25. November 2010

-
- [1] a) G. A. Ozin, L. Cademartiri, *Small* **2009**, *5*, 1240; b) G. A. Ozin, L. Cademartiri, *Concepts of Nanochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
 - [2] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
 - [3] J. A. Rodriguez, M. Fernandez-Garcia, *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials*, Wiley InterScience, New York, **2007**.

- [4] Y. E. Gogotsi, *Nanomaterials Handbook*, CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.
- [5] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC Publishing, London, **2005**.
- [6] a) D. Vollath, *Nanomaterials*, Wiley-VCH, New York, **2008**; b) H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1362.
- [7] G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2446.
- [8] S. T. Bromley, I. D. R. Moreira, K. M. Neyman, F. Illas, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2657.
- [9] C. S. S. R. E. Kumar, *Nanomaterials for the Life Sciences*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [10] W. H. Suh, Y. H. Suh, G. D. Stucky, *Nano Today* **2009**, *4*, 27.
- [11] J. S. Murday, R. W. Siegel, J. Stein, J. F. Wright, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* **2009**, *5*, 251.
- [12] J. H. Gao, H. W. Gu, B. Xu, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1097.
- [13] Y. W. Chun, T. J. Webster, *Ann. Biomed. Eng.* **2009**, *37*, 2034.
- [14] K. E. Lundin, O. E. Simonson, P. M. D. Moreno, E. M. Zaghloul, I. I. Oprea, M. G. Svahn, C. I. E. Smith, *Genetica* **2009**, *137*, 47.
- [15] N. Sozer, J. L. Kokini, *Trends Biotechnol.* **2009**, *27*, 82.
- [16] V. Mailänder, K. Landfester, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2379.
- [17] N. R. Shiju, V. V. Gulians, *Appl. Catal. A* **2009**, *356*, 1.
- [18] R. Bogue, *Sens. Rev.* **2009**, *29*, 310.
- [19] M. Zach, C. Hagglund, D. Chakarov, B. Kasemo, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2006**, *10*, 132.
- [20] T. Pradeep, Anshup, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 6441.
- [21] A. Weidenkaff, R. Robert, M. H. Aguirre, L. Bocher, L. Schlapbach, *Phys. Status Solidi RRL* **2007**, *1*, 247.
- [22] F. Hernandez-Ramirez, J. D. Prades, R. Jimenez-Diaz, T. Fischer, A. Romano-Rodriguez, S. Mathur, J. R. Morante, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7105.
- [23] J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, M. R. Diaz-Guillen, K. J. Moreno, J. A. Diaz-Guillen, E. Lborra, A. F. Fuentes, S. J. Pennycook, C. Leon, J. Santarnaria, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1003.
- [24] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
- [25] X. Wang, Y. D. Li, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7522.
- [26] W. T. Yao, S. H. Yu, *Int. J. Nanotechnol.* **2007**, *4*, 129.
- [27] K. Byrappa, T. Adschari, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53*, 117.
- [28] W. J. Crookes-Goodson, J. M. Slocik, R. R. Naik, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2403.
- [29] N. Krumov, I. Perner-Nochta, S. Oder, V. Gotchev, A. Angelov, C. Posten, *Chem. Eng. Technol.* **2009**, *32*, 1026.
- [30] N. Ma, E. H. Sargent, S. O. Kelley, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 954.
- [31] S. S. Behrens, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3788.
- [32] M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, N. D. Mathur, Z. H. Barber, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3827.
- [33] M. Osada, T. Sasaki, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2503.
- [34] Z. G. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. H. Wang, J. Zhang, G. Graff, J. Liu, *J. Power Sources* **2009**, *192*, 588.
- [35] P. Nalawade, B. Aware, V. J. Kadam, R. S. Hirlekar, *J. Sci. Ind. Res.* **2009**, *68*, 267.
- [36] A. Ghicov, P. Schmuki, *Chem. Commun.* **2009**, 2791.
- [37] R. J. Gorte, J. M. Vohs, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 236.
- [38] R. Tenne, G. Seifert, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, *39*, 387.
- [39] W. Y. Kim, Y. C. Choi, S. K. Min, Y. Cho, K. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2319.
- [40] a) S. M. Woodley, R. Catlow, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 937; b) M. S. Islam, P. R. Slater, *MRS Bull.* **2009**, *34*, 935.
- [41] C. N. R. Rao, B. Raveau, *Transition Metal Oxides*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [42] A. Müller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 193.
- [43] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239.
- [44] G. Kickelbick, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, *46*, 281.
- [45] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- [46] a) A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Science* **2007**, *318*, 58; b) A. J. Bailey, C. Lee, R. K. Feller, J. B. Orton, C. Mellot-Draznieks, B. Slater, W. T. A. Harrison, P. Simoncic, A. Navrotsky, M. C. Grossel, A. K. Cheetham, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8634.
- [47] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fang, J. R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Q. Yuan, D. Zhao, W. J. Zhuang, H. C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *295*, 3042.
- [48] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, A. Thirumurugan, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 083202.
- [49] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 281.
- [50] M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3746.
- [51] P. Bowen, C. Carry, *Powder Technol.* **2002**, *128*, 248.
- [52] a) K. An, T. Hyeon, *Nano Today* **2009**, *4*, 359; b) D. Kim, J. Park, K. An, N.-K. Yang, J.-G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5812; c) R. Strobel, A. Baiker, S. E. Pratsinis, *Adv. Powder Technol.* **2006**, *17*, 457.
- [53] K. C. Patil, S. T. Aruna, S. Ekambaram, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 158.
- [54] I. Marozau, A. Shkabko, G. Dinescu, M. Dobeli, T. Lippert, D. Logvinovich, M. Mallepell, C. W. Schneider, A. Weidenkaff, A. Wokaun, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 5252.
- [55] M. Yoshimura, K. Byrappa, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 2085.
- [56] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technologies*, William Andrew, New Jersey, **2001**.
- [57] R. E. Riman, W. L. Suchanek, M. M. Lencka, *Ann. Chim. Sci. Mater.* **2002**, *27*, 15.
- [58] Y. Mao, T. J. Park, F. Zhang, H. Zhou, S. S. Wong, *Small* **2007**, *3*, 1122.
- [59] A. Cabanas, J. A. Darr, E. Lester, M. Poliakoff, *Chem. Commun.* **2000**, 901.
- [60] I. Djerdj, D. Arcon, Z. Jaglicic, M. Niederberger, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1571.
- [61] P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D. Y. Hong, Y. K. Seo, J. S. Chang, J. M. Greneche, I. Margiolaki, G. Ferey, *Chem. Commun.* **2007**, 2820.
- [62] M. M. Titirici, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3808.
- [63] A. Michailovski, R. Kiebach, W. Bensch, J. D. Grunwaldt, A. Baiker, S. Komarneni, G. R. Patzke, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 185.
- [64] C. J. Jia, L. D. Sun, F. Luo, X. D. Han, L. J. Heyderman, Z. G. Yan, C. H. Yan, K. Zheng, Z. Zhang, M. Takano, N. Hayashi, M. Eltschka, M. Klaui, U. Rudiger, T. Kasama, L. Cervera-Gontard, R. E. Dunin-Borkowski, G. Tzvetkov, J. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16968.
- [65] T. Zhang, C. G. Jin, T. Qian, X. L. Lu, J. M. Bai, X. G. Li, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2787.
- [66] J. F. Lu, Y. Hakuta, H. Hayashi, T. Ohashi, T. Nagase, Y. Hoshi, K. Sato, M. Nishioka, T. Inoue, S. Hamakawa, *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *46*, 77.
- [67] J. H. In, H. C. Lee, M. J. Yoon, K. K. Lee, J. W. Lee, C. H. Lee, *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *40*, 389.
- [68] A. Celaya Sanfiz, T. W. Hansen, F. Girgsdies, O. Timpe, E. Rödel, T. Ressler, A. Trunschke, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2008**, *50*, 19.
- [69] H. M. Xiao, S. Y. Fu, L. P. Zhu, Y. Q. Li, G. Yang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1966.

- [70] S. B. Wang, Y. L. Min, S. H. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3551.
- [71] G. R. Patzke, A. Michailovski, F. Krumeich, R. Nesper, J. D. Grunwaldt, A. Baiker, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1126.
- [72] B. Nagappa, G. T. Chandrappa, J. Livage, *Pramana* **2005**, *65*, 917.
- [73] H. Uchiyama, H. Ohgi, H. Imai, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2186.
- [74] B. Cheng, J. M. Russell, W. S. Shi, L. Zhang, E. T. Samulski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5972.
- [75] R. Menzel, A. M. Peiro, J. R. Durrant, M. S. P. Shaffer, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6059.
- [76] D. Reyes-Coronado, G. Rodriguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 145605.
- [77] G. T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassaignon, C. Bauvais, J. Livage, *Catal. Today* **2003**, *78*, 85.
- [78] G. Clavel, M. G. Willinger, D. Zitoun, N. Pinna, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3159.
- [79] L. S. Zhang, W. Z. Wang, L. Zhou, H. L. Xu, *Small* **2007**, *3*, 1618.
- [80] Y. Zhou, K. Vuille, A. Heel, G. R. Patzke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1848.
- [81] L. N. Sun, Q. R. Guo, X. L. Wu, S. J. Luo, W. L. Pan, K. L. Huang, J. F. Lu, L. Ren, M. H. Cao, C. W. Hu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 532.
- [82] S. H. Lee, T. W. Kim, D. H. Park, J. H. Choy, S. J. Hwang, N. Z. Jiang, S. E. Park, Y. H. Lee, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5010.
- [83] Y. M. Hu, H. S. Gu, Z. L. Hu, W. N. Di, Y. Yuan, J. You, W. Q. Cao, Y. Wang, H. L. W. Chan, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 832.
- [84] R. Kiebach, N. Pienack, W. Bensch, J. D. Grunwaldt, A. Michailovski, A. Baiker, T. Fox, Y. Zhou, G. R. Patzke, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3022.
- [85] A. Michailovski, M. Wörle, D. Sheptyakov, G. R. Patzke, *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 5.
- [86] Y. C. Hu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 2949.
- [87] J. W. Lee, J. H. Lee, E. J. Woo, H. Ahn, J. S. Kim, C. H. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 5994.
- [88] J. R. Niu, J. G. Deng, W. Liu, L. Zhang, G. Z. Wang, H. X. Dai, H. He, X. H. Zi, *Catal. Today* **2007**, *126*, 420.
- [89] F. Gözüak, Y. Koseoglu, A. Baykal, H. Kavasa, *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 2170.
- [90] L. Q. Zhou, Y. G. Liang, L. Hu, X. Y. Han, Z. H. Yi, J. T. Sun, S. J. Yang, *J. Alloys Compd.* **2008**, *457*, 389.
- [91] T. Y. Chen, K. Z. Fung, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 803.
- [92] N. Moskala, J. Morgiel, W. Pyda, *Mater. Sci.* **2008**, *26*, 331.
- [93] M. Prades, H. Beltran, N. Maso, E. Cordoncillo, A. R. West, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 104118.
- [94] Y. G. Su, L. P. Li, G. S. Li, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6060.
- [95] X. Wei, G. Xu, Z. H. Ren, Y. G. Wang, G. Shen, G. R. Han, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 4132.
- [96] L. W. Zhang, H. B. Fu, C. Zhang, Y. F. Zhu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3126.
- [97] Q. Zhang, M. F. Zhu, Q. H. Zhang, Y. G. Li, H. Z. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *116*, 658.
- [98] V. Polshettiwar, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 16.
- [99] F. Gao, Q. Y. Lu, X. K. Meng, S. Komarneni, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 2377.
- [100] S. Komarneni, H. Katsuki, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 1537.
- [101] W. C. Conner, G. A. Tompsett, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2110.
- [102] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 882.
- [103] I. Bilecka, P. Elser, M. Niederberger, *ACS Nano* **2009**, *3*, 467.
- [104] W. W. Wang, Y. J. Zhu, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1003.
- [105] P. L. Zhu, J. W. Zhang, Z. S. Wu, Z. J. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3148.
- [106] J. Fidelus, R. R. Piticescu, R. M. Piticescu, W. Lojkowski, L. Giurgiu, *Z. Naturforsch. B* **2008**, *63*, 725.
- [107] L. Zhang, Y. J. Zhu, *Appl. Phys. A* **2009**, *97*, 847.
- [108] S. Cho, S. H. Jung, K. H. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12769.
- [109] M. S. Mohajerani, M. Mazloumi, A. Lak, A. Kajbafvala, S. Zanganeh, S. K. Sadrnezhaad, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 3621.
- [110] Z. Q. Chen, W. K. Li, W. J. Zeng, M. S. Li, J. H. Xiang, Z. H. Zho, J. L. Huang, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4343.
- [111] A. B. Corradi, F. Bondioli, B. Focher, A. M. Ferrari, C. Grippo, E. Mariani, C. Villa, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 2639.
- [112] K. L. Ding, Z. J. Miao, Z. M. Liu, Z. F. Zhang, B. X. Han, G. M. An, S. D. Miao, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6362.
- [113] Y. F. Li, H. F. Li, T. H. Li, G. L. Li, R. Cao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 444.
- [114] A. V. Murugan, V. Samuel, V. Ravi, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 479.
- [115] E. K. Nyutu, C. H. Chen, P. K. Dutta, S. L. Suib, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9659.
- [116] S. Ribbens, V. Meynen, G. Van Tendeloo, X. Ke, M. Mertens, B. U. W. Maes, P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 401.
- [117] X. Wu, Q. Z. Jiang, Z. F. Ma, M. Fu, W. F. Shangguan, *Solid State Commun.* **2005**, *136*, 513.
- [118] P. L. Zhang, S. Yin, T. Sato, *Appl. Catal. B* **2009**, *89*, 118.
- [119] D. Koziej, F. Fischer, N. Kranzlin, W. R. Caseri, M. Niederberger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1097.
- [120] J. H. Clark, F. E. I. Deswarte, T. J. Farmer, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2009**, *3*, 72.
- [121] S. Baldassari, S. Komarneni, E. Mariani, C. Villa, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 2014.
- [122] W. S. Dong, M. Y. Li, C. L. Liu, F. Q. Lin, Z. T. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *319*, 115.
- [123] E. Hammarberg, A. Prodi-Schwab, C. Feldmann, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7437.
- [124] J. Jouhannaud, J. Rossignol, D. Stuerga, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1439.
- [125] T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, M. Parthibavarman, A. R. Phani, V. N. Singh, B. R. Mehta, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 896.
- [126] E. Michel, D. Chaumont, D. Stuerga, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *257*, 258.
- [127] A. Srivastava, K. Jain, Rashmi, A. K. Srivastava, S. T. Lakshminikumar, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *97*, 85.
- [128] V. Subramanian, W. W. Burke, H. W. Zhu, B. Q. Wei, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4550.
- [129] G. C. Xi, Y. T. He, Q. Zhang, H. Q. Xiao, X. Wang, C. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11645.
- [130] J. J. Zhu, J. M. Zhu, X. H. Liao, J. L. Fang, M. G. Zhou, H. Y. Chen, *Mater. Lett.* **2002**, *53*, 12.
- [131] F. Heinroth, S. Munzer, A. Feldhoff, S. Passinger, W. Cheng, C. Reinhardt, B. Chichkov, P. Behrens, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 6490.
- [132] X. L. Hu, J. C. Yu, J. M. Gong, Q. Li, G. S. Li, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2324.
- [133] I. Bilecka, I. Djerdj, M. Niederberger, *Chem. Commun.* **2008**, 886.
- [134] I. Ganesh, R. Johnson, Y. R. Mahajan, A. Khan, S. S. Madhavendra, B. M. Reddy, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1015.
- [135] H. D. Xie, D. Z. Shen, X. Q. Wang, G. Q. Shen, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103*, 334.
- [136] J. A. Collado, M. A. G. Aranda, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, S. Bruque, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 80.
- [137] F. Conrad, Y. Zhou, M. Yulikov, K. Hametner, S. Weyeneth, G. Jeschke, D. Günther, J.-D. Grunwaldt, G. R. Patzke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2036.
- [138] T. Moeller, G. L. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6060.
- [139] a) K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* **2008**, *341*, 139; b) G. A. Petrakovskii,

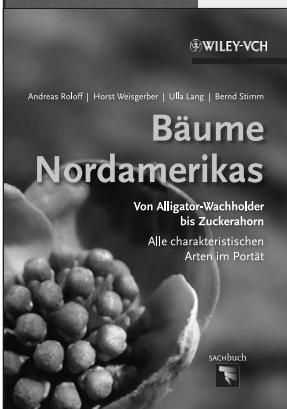
- K. S. Aleksandrov, L. N. Bezmatrienikh, S. S. Aplesnin, B. Roessli, F. Semadeni, A. Amato, C. Baines, J. Bartolome, M. Evangelisti, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 184425.
- [140] V. Varadarajan, D. P. Norton, *Appl. Phys. A* **2006**, *85*, 117.
- [141] R. Srinivasan, B. Chavillon, C. Doussier-Brochard, L. Cario, M. Paris, E. Gautron, P. Deniard, F. Odobel, S. Jobic, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5647.
- [142] T. Nakamura, S. Yanagida, Y. Wada, *Res. Chem. Intermed.* **2006**, *32*, 331.
- [143] J. B. Wagner, O. Timpe, F. A. Hamid, A. Trunschke, U. Wild, D. S. Su, R. K. Widi, S. B. Abd Hamid, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 51.
- [144] N. R. Shiju, V. V. Gulians, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1615.
- [145] X. L. Hu, Y. J. Zhu, S. W. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *88*, 421.
- [146] A. S. Shaporev, V. K. Ivanov, A. E. Baranchikov, Y. D. Tretyakov, *Inorg. Mater.* **2007**, *43*, 35.
- [147] T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, N. Pinna, V. N. Singh, B. R. Mehta, A. R. Phani, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 242.
- [148] S. Cho, B. R. Lee, H. J. Kim, D. H. Park, K. H. Lee, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 2025.
- [149] L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 1215.
- [150] K. S. Suslick, D. J. Flannigan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 659.
- [151] K. S. Suslick, G. J. Price, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 295.
- [152] T. J. Mason, *Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1990**.
- [153] T. J. Mason, J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [154] S. Bhattacharyya, A. Gedanken, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 553.
- [155] O. V. Abramov, A. Gedanken, Y. Koltypin, N. Perkas, I. Perelshtein, E. Joyce, T. J. Mason, *Surf. Coat. Technol.* **2009**, *204*, 718.
- [156] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3526.
- [157] B. S. Murray, R. Ettelaie, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 314.
- [158] D. Grigoriev, R. Miller, D. Shchukin, H. Mohwald, *Small* **2007**, *3*, 665.
- [159] A. L. Morel, S. I. Nikitenko, K. Gionnet, A. Wattiaux, J. Lai-Kee-Him, C. Labrugere, B. Chevalier, G. Deleris, C. Petibois, A. Brisson, M. Simonoff, *ACS Nano* **2008**, *2*, 847.
- [160] J. H. Bang, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2242.
- [161] L. Zhu, Q. Li, J. Y. Li, X. D. Liu, J. Meng, X. Q. Cao, *J. Nanopart. Res.* **2007**, *9*, 261.
- [162] N. Steunou, L. Bouhedja, S. Castro-Garcia, J. Livage, *High Pressure Res.* **2001**, *20*, 55.
- [163] I. Djerdj, D. Sheptyakov, F. Gozzo, D. Arcon, R. Nesper, M. Niederberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11364.
- [164] M. Sivakumar, T. Takami, H. Ikuta, A. Towata, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, D. Bhattacharya, Y. Iida, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15234.
- [165] L. S. Zhang, W. Z. Wang, J. O. Yang, Z. G. Chen, W. Q. Zhang, L. Zhou, S. W. Liu, *Appl. Catal. A* **2006**, *308*, 105.
- [166] D. S. Zhang, H. X. Fu, L. Y. Shi, C. S. Pan, Q. Li, Y. L. Chu, W. J. Yu, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2446.
- [167] D. N. Srivastava, V. G. Pol, O. Palchik, L. Zhang, J. C. Yu, A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 205.
- [168] J. Pinkas, V. Reichlova, R. Zboril, Z. Moravec, P. Bezdecka, J. Matejkova, *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 257.
- [169] R. Abu Mukh-Qasem, A. Gedanken, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 489.
- [170] F. Dang, N. Enomoto, J. Hojo, K. Enpuku, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 649.
- [171] V. G. Kumar, K. B. Kim, *Ultrason. Sonochem.* **2006**, *13*, 549.
- [172] V. G. Kumar, D. Aurbach, A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* **2003**, *10*, 17.
- [173] C. V. Krishnan, J. L. Chen, C. Burger, B. Chu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20182.
- [174] S. Majumdar, S. Chakraborty, P. S. Devi, A. Sen, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 1249.
- [175] W. L. Guo, Z. M. Lin, X. K. Wang, G. Z. Song, *Microelectron. Eng.* **2003**, *66*, 95.
- [176] K. Yang, J. M. Zhu, J. J. Zhu, S. S. Huang, X. H. Zhu, G. B. Ma, *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 4639.
- [177] H. Arami, M. Mazloumi, R. Khalifehzadeh, S. K. Sadmezhaad, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4559.
- [178] D. Qian, J. Z. Jiang, P. L. Hansen, *Chem. Commun.* **2003**, 1078.
- [179] S. H. Jung, E. Oh, K. H. Lee, W. Park, S. H. Jeong, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 749.
- [180] H. M. Xiong, D. G. Shchukin, H. Mohwald, Y. Xu, Y. Y. Xia, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2727.
- [181] L. Zhou, W. Z. Wang, L. S. Zhang, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *268*, 195.
- [182] M. Shang, W. Z. Wang, L. Zhou, S. M. Sun, W. Z. Yin, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 338.
- [183] D. P. Dutta, J. Manjanna, A. K. Tyagi, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 043915.
- [184] W. Z. Lv, B. Liu, Q. Qiu, F. Wang, Z. K. Luo, P. X. Zhang, S. H. Wei, *J. Alloys Compd.* **2009**, *479*, 480.
- [185] K. H. Kim, K. B. Kim, *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 1019.
- [186] J. Geng, J. J. Zhu, D. J. Lu, H. Y. Chen, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8403.
- [187] A. Troia, M. Pavese, F. Geobaldo, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 136.
- [188] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 7581.
- [189] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *J. Ceram. Process. Res.* **2008**, *9*, 189.
- [190] R. Kalai Selvan, A. Gedanken, P. Anilkumar, G. Manikandan, C. Karunakaran, *J. Cluster Sci.* **2009**, *20*, 291.
- [191] D. P. Dutta, R. Ghildiyal, A. K. Tyagi, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16954.
- [192] M. Sivakumar, A. Towata, K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, *Curr. Appl. Phys.* **2006**, *6*, 591.
- [193] C. L. Yu, J. C. Yu, *Mater. Sci. Eng. B* **2009**, *164*, 16.
- [194] R. K. Selvan, A. Gedanken, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 105602.
- [195] *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [196] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275.
- [197] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459.
- [198] R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
- [199] M. Antonietti, B. Smarsly, Y. Zhou in *Ionic Liquids in Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 609.
- [200] X. Zhou, Z. X. Xie, Z. Y. Jiang, Q. Kuang, S. H. Zhang, T. Xu, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Chem. Commun.* **2005**, 5572.
- [201] a) Z. H. Li, A. Shkilnyy, A. Taubert, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4526; b) Z. Li, A. Gessner, J.-P. Richters, J. Kalden, T. Voss, C. Kübel, A. Taubert, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1279.
- [202] D. P. Liu, G. D. Li, Y. Su, J. S. Chen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7370.
- [203] H. G. Zhu, J. F. Huang, Z. W. Pan, S. Dai, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4473.
- [204] I. Yavari, A. R. Mahjoub, E. Kowsari, M. Movahedi, *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11*, 861.
- [205] H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier, Y. S. Hu, *Small* **2007**, *3*, 1753.
- [206] W. J. Zheng, X. D. Liu, Z. Y. Yan, L. J. Zhu, *ACS Nano* **2009**, *3*, 115.

- [207] L.-L. Li, W.-M. Zhang, Q. Yuan, Z.-X. Li, C.-J. Fang, L.-D. Sun, L.-J. Wan, C.-H. Yan, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4165.
- [208] H. Kaper, M. G. Willinger, I. Djerdj, S. Gross, M. Antonietti, B. M. Smarsly, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5761.
- [209] Z. H. Li, P. Rabu, P. Strauch, A. Mantion, A. Taubert, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8409.
- [210] N. Recham, L. Dupont, M. Courty, K. Djellab, D. Larcher, M. Armand, J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1096.
- [211] A. Zharkouskay, H. Lunsdorf, C. Feldmann, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 3936.
- [212] H. Choi, Y. J. Kim, R. S. Varma, D. D. Dionysiou, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5377.
- [213] K. S. Yoo, H. Choi, D. D. Dionysiou, *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 259.
- [214] T. Nakashima, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6386.
- [215] Lit. [207].
- [216] D. Chandra, N. Mukherjee, A. Mondal, A. Bhaumik, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8668.
- [217] M. Al Zoubi, H. K. Farag, F. Endres, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1363.
- [218] Z. X. Li, L. L. Li, Q. Yuan, W. Feng, J. Xu, L. D. Sun, W. G. Song, C. H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18405.
- [219] T. Alammar, A. Birkner, A. V. Mudring, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2765.
- [220] Y. H. He, D. Z. Li, Z. X. Chen, Y. B. Chen, X. Z. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 3698.
- [221] G. Bühlér, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4864.
- [222] T. Alammar, A. V. Mudring, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 732.
- [223] X. D. Xu, M. Zhang, J. Feng, M. L. Zhang, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 2787.
- [224] J. X. Xia, H. M. Li, Z. J. Luo, H. Shi, K. Wang, H. M. Shu, Y. S. Yan, *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, *70*, 1461.
- [225] S. W. Cao, Y. J. Zhu, *Acta Mater.* **2009**, *57*, 2154.
- [226] W. W. Wang, Y. J. Zhu, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 505.
- [227] S. M. Liu, X. L. Qian, J. Z. Xiao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, *44*, 187.
- [228] D. Mangin, F. Puel, S. Veesler, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 1241.
- [229] D. Erdemir, A. Y. Lee, A. S. Myerson, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 621.
- [230] M. A. Lovette, A. R. Browning, D. W. Griffin, J. P. Sizemore, R. C. Snyder, M. F. Doherty, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 9812.
- [231] J. A. Hinks, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2009**, *267*, 3652.
- [232] R. Sharma, *Microsc. Res. Tech.* **2009**, *72*, 144.
- [233] J. D. Epping, B. F. Chmelka, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, *11*, 81.
- [234] R. I. Walton, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2000**, 2283.
- [235] A. K. Cheetham, C. F. Mellot, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2269.
- [236] H. Jensen, M. Bremholm, R. P. Nielsen, K. D. Joensen, J. S. Pedersen, H. Birkedal, Y. S. Chen, J. Almer, E. G. Sogaard, S. B. Iversen, B. B. Iversen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1131; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1113.
- [237] G. Garnweitner, C. Grote, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3767.
- [238] D. R. Hummer, J. D. Kubicki, P. R. C. Kent, J. E. Post, P. J. Heaney, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4240.
- [239] a) R. H. Sui, V. Thangadurai, C. P. Berlinguette, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7022; b) R. H. Sui, A. S. Rizkallah, P. A. Charpentier, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3024.
- [240] K. Biswas, N. Varghese, C. N. R. Rao, *J. Mater. Sci. Technol.* **2008**, *24*, 615.
- [241] K. Biswas, B. Das, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2404.
- [242] S. Fall, O. Konovalov, M. Maaza, A. C. Beye, A. Gibaud, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 815.
- [243] C. Lizandara-Pueyo, M. W. E. van den Berg, A. De Toni, T. Goes, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16601.
- [244] R. Viswanatha, H. Amenitsch, D. D. Sarma, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4470.
- [245] Z. Hu, D. J. Escamilla Ramirez, B. E. Heredia Cervera, G. Oskam, P. C. Seaton, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11209.
- [246] T. Gao, H. Fjellvag, P. Norby, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 055610.
- [247] X. F. Shen, Y. S. Ding, J. C. Hanson, M. Aindow, S. L. Suib, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4570.
- [248] M. Bremholm, M. Felicissimo, B. B. Iversen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4788.
- [249] M. Bremholm, J. Becker-Christensen, B. Iversen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3572.
- [250] 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.
- [251] Y. Zhou, N. Pienack, W. Bensch, G. R. Patzke, *Small* **2009**, *5*, 1978.
- [252] A. M. Beale, G. Sankar, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 146.
- [253] C. Kongmark, V. Martis, A. Rubbens, C. Pirovano, A. Lofberg, G. Sankar, E. Bordes-Richard, R. N. Vannier, W. Van Beek, *Chem. Commun.* **2009**, 4850.
- [254] A. M. Beale, G. Sankar, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 263.
- [255] a) D. R. Modeshia, R. J. Darton, S. E. Ashbrook, R. I. Walton, *Chem. Commun.* **2009**, 68; b) R. D. Fisher, R. I. Walton, *Dalton Trans.* **2009**, 8079.
- [256] R. Kiebach, N. Pienack, M. E. Ordolff, F. Studt, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1196.
- [257] Y. Du, K. M. Ok, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4450.
- [258] A. M. Beale, L. M. Reilly, G. Sankar, *Appl. Catal. A* **2007**, *325*, 290.
- [259] B. L. Kirsch, E. K. Richman, A. E. Riley, S. H. Tolbert, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12698.
- [260] F. Millange, C. Serre, N. Guillou, G. Ferey, R. I. Walton, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4168; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4100.
- [261] R. Enjalbert, G. Hasselmann, J. Galy, *J. Solid State Chem.* **1997**, *131*, 236.
- [262] S. Russu, M. Tromp, N. Tsapatsaris, A. M. Beesley, S. L. M. Schroeder, M. T. Weller, J. Evans in *X-Ray Absorption Fine Structure-XAFS13*, Vol. 882 (Hrsg.: B. Hedman, P. Painetta), American Institute of Physics, Melville, **2007**, S. 535.
- [263] J. Wu, F. Duan, Y. Zheng, Y. Xie, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12866.
- [264] L. H. Zhang, W. Z. Wang, Z. G. Chen, L. Zhou, H. L. Xu, W. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2526.
- [265] Y. Y. Li, J. P. Liu, X. T. Huang, G. Y. Li, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1350.
- [266] S. W. Liu, J. G. Yu, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1048.
- [267] F. Amano, K. Nogami, R. Abe, B. Ohtani, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9320.
- [268] F. Amano, K. Nogami, R. Abe, B. Ohtani, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1314.
- [269] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 177.
- [270] L. Schlicker, R. Riedel, A. Gurlo, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 495702.
- [271] a) J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621; b) M. A. Newton, A. J. Dent, J. Evans, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 83.
- [272] H. Huwe, M. Fröba, *J. Synchrotron Radiat.* **2006**, *13*, 275.
- [273] Y. Zhou, J.-D. Grunwaldt, F. Krumeich, K. Zheng, G. Chen, J. Stötzl, R. Frahm, G. R. Patzke, *Small* **2010**, *6*, 1173.
- [274] J. D. Grunwaldt, M. Beier, B. Kimmerle, A. Baiker, M. Nachtegaal, B. Griesebrock, D. Lützenkirchen-Hecht, J. Stotzeld, R. Frahm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8779.
- [275] C. N. R. Rao, K. Biswas, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *2*, 435.

- [276] S. Nikitenko, A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, S. D. M. Jacques, O. Leynaud, M. G. O'Brien, D. Detollenaere, R. Kaptein, B. M. Weckhuysen, W. Bras, *J. Synchrotron Radiat.* **2008**, *15*, 632.
- [277] A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, S. D. M. Jacques, O. Leynaud, M. G. O'Brien, F. Meneau, S. Nikitenko, W. Bras, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12386.
- [278] K. Byrappa, S. Ohara, T. Adschari, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, *60*, 299.
- [279] N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto, T. Sasaki, *Appl. Clay Sci.* **2007**, *35*, 218.
- [280] Y. Du, D. O'Hare, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11839.
- [281] R. G. Xie, Z. Li, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15457.
- [282] R. Viswanatha, P. K. Santra, C. Dasgupta, D. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 255501.
- [283] F. Fan, Z. Feng, C. Li, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 378.
- [284] F. Fan, Z. Feng, K. Sun, M. Guo, Q. Guo, Y. Song, W. Li, C. Li, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8743.
- [285] F. Fan, Z. Feng, G. Li, K. Sun, P. Ying, C. Li, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5125.
- [286] S. Hamad, S. Cristol, C. R. A. Catlow, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2580.
- [287] D. Zahn, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 4040801.
- [288] J. Alejandre, J. P. Hansen, *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 061505.
- [289] E. Arzt, *Acta Mater.* **1998**, *46*, 5611.
- [290] G. Dehm, T. J. Balk, H. Edongue, E. Arzt, *Micromech. Eng.* **2003**, *70*, 412.
- [291] P. A. Gruber, E. Arzt, R. Spolenak, *J. Mater. Res.* **2009**, *24*, 1906.
- [292] P. Buffat, J. P. Borel, *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 2287.
- [293] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, J. R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 2002.
- [294] R. D. Priestley, C. J. Ellison, L. J. Broadbelt, J. M. Torkelson, *Science* **2005**, *309*, 456.
- [295] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, M. P. Morales, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 3520.
- [296] W. Steinhögl, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Engelhardt, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 075414.
- [297] T. M. Shaw, S. Trolier-McKinstry, P. C. McIntyre, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 263.
- [298] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D* **2003**, *36*, R167.
- [299] R. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [300] Y. Ju-Nam, J. R. Lead, *Sci. Total Environ.* **2008**, *400*, 396.
- [301] R. J. Aitken, M. Q. Chaudhry, A. B. A. Boxall, M. Hull, *Occup. Med.* **2006**, *56*, 300.
- [302] K. Schmid, M. Riediker, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 2253.
- [303] M. C. Floody, B. K. G. Theng, P. Reyes, M. L. Mora, *Clay Miner.* **2009**, *44*, 161.
- [304] C. T. Yavuz, A. Prakash, J. T. Mayo, V. L. Colvin, *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 2510.
- [305] D. Horák, M. Babic, H. Mackova, M. J. Benes, *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 1751.
- [306] E. Palecek, M. Fojta, *Talanta* **2007**, *74*, 276.
- [307] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222.
- [308] M. M. Mojtabaei, M. S. Abaee, M. Eghedari, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 529.
- [309] M. V. Barmatova, I. D. Ivanchikova, O. A. Kholdeeva, A. N. Shmakov, V. I. Zaikovskii, M. S. Mel'gunov, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7332.
- [310] Y. Lu, Y. D. Yin, B. T. Mayers, Y. N. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 183.
- [311] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- [312] A. P. Philipse, M. P. B. van Bruggen, C. Pathmamanoharan, *Langmuir* **1994**, *10*, 92.
- [313] D. Yang, J. H. Hu, S. K. Fu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7646.
- [314] T. Hirakawa, S. Tanaka, N. Usuki, H. Kanzaki, M. Kishimoto, M. Kitamura, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 789.
- [315] J. Winkler, *Titandioxid*, Vincentz Network, Hannover, **2003**.
- [316] D. Beydoun, R. Amal, G. K. C. Low, S. McEvoy, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4387.
- [317] S. Watson, J. Scott, D. Beydoun, R. Amal, *J. Nanopart. Res.* **2005**, *7*, 691.
- [318] S. Xu, W. Shangguan, J. Yuan, M. Chen, J. Shi, Z. Jiang, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 095606.
- [319] C. L. Fang, K. Qian, J. H. Zhu, S. B. Wang, X. X. Lv, S. H. Yu, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 125601.
- [320] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, 3rd ed., Institute of Physics, London, **2001**.
- [321] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic Crystals—Molding the Flow of Light*, 2nd ed., Princeton University Press, Princeton, **2008**.
- [322] M. E. Calvo, O. Sanchez-Sobrado, S. Colodrero, H. Miguez, *Langmuir* **2009**, *25*, 2443.
- [323] S. Y. Choi, M. Mamak, G. von Freymann, N. Chopra, G. A. Ozin, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2456.
- [324] S. Colodrero, M. Ocana, H. Miguez, *Langmuir* **2008**, *24*, 4430.
- [325] J. Kobler, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, T. Bein, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1669.
- [326] L. D. Bonifacio, B. V. Lotsch, D. P. Puzzo, F. Scotognella, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1641.
- [327] D. P. Puzzo, L. D. Bonifacio, J. Oreopoulos, C. M. Yip, I. Manners, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3500.
- [328] S. Colodrero, A. Mihi, L. Haggman, M. Ocana, G. Boschloo, A. Hagfeldt, H. Miguez, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 764.
- [329] M. E. Calvo, S. Colodrero, T. C. Rojas, J. A. Anta, M. Ocana, H. Miguez, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2708.
- [330] M. Karaman, S. E. Kooi, K. K. Gleason, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2262.
- [331] X. L. Xu, S. A. Majetich, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13864.
- [332] T. Druffel, K. B. Geng, E. Grulke, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3584.
- [333] T. Druffel, N. Mandzy, M. Sunkara, E. Grulke, *Small* **2008**, *4*, 459.
- [334] R. G. DeCorby, N. Ponnampalam, H. T. Nguyen, T. J. Clement, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 193.
- [335] M. E. Calvo, O. S. Sobrado, G. Lozano, H. Miguez, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3144.
- [336] M. C. Fuertes, F. J. Lopez-Alcaraz, M. C. Marchi, H. E. Troiani, V. Luca, H. Miguez, G. Soler-Illia, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1247.
- [337] S. A. Wolf, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *IBM J. Res. Dev.* **2006**, *50*, 101.
- [338] *Magnetoelectronics* (Hrsg.: M. Johnson), Elsevier, Amsterdam, **2004**.
- [339] *Semiconductors and Semimetals* (Hrsg.: E. R. Weber), Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [340] J. Cibert, J. F. Bobo, U. Luders, *C. R. Phys.* **2005**, *6*, 977.
- [341] T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.* **2002**, *17*, 377.
- [342] J. Keller, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2007**.
- [343] H. Ohno, *Science* **1998**, *281*, 951.
- [344] J. M. D. Coey, S. A. Chambers, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 1053.
- [345] S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* **2006**, *61*, 345.
- [346] J. M. D. Coey, K. Wongsaprom, J. Alaria, M. Venkatesan, *Phys. D* **2008**, *41*, 134012.
- [347] R. Seshadri, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2005**, *9*, 1.

- [348] M. A. Garcia, E. F. Pinel, J. de La Venta, A. Quesada, V. Bouzas, J. F. Fernandez, J. J. Romero, M. S. M. Gonzalez, J. L. Costa-Kramer, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 013925.
- [349] M. Snure, D. Kumar, A. Tiwari, *JOM* **2009**, *61*, 72.
- [350] S. A. Chambers, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 219.
- [351] H. J. Xu, H. C. Zhu, X. D. Shan, Y. X. Liu, J. Y. Gao, X. Z. Zhang, J. M. Zhang, P. W. Wang, Y. M. Hou, D. P. Yu, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 10.
- [352] M. A. Garcia, J. M. Merino, E. F. Pinel, A. Quesada, J. de La Venta, M. L. R. Gonzalez, G. R. Castro, P. Crespo, J. Llopis, J. M. Gonzalez-Calbet, A. Hernando, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1489.
- [353] S. G. Ray, S. S. Daube, G. Leitus, Z. Vager, R. Naaman, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 036101.
- [354] A. Hernando, P. Crespo, M. A. Garcia, E. F. Pinel, J. de La Venta, A. Fernandez, S. Penades, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 052403.

Wiley-VCH BUCH SHOP



A. Roloff et al. (ed.)
Bäume Nordamerikas
Von Alligator-Wachholder bis Zuckerahorn. Alle charakteristischen Arten im Porträt

Diese Kompaktausgabe des Standardwerks zu den Holzgewächsen der Welt stellt 135 Arten aus über 50 verschiedenen Gattungen vor. Fachkundige Autoren vermitteln fundiertes Wissen über die faszinierende nordamerikanische Gehölzflora mit Mammutbaum, Riesenkaktus und Zuckerahorn.

approx. 566 pp, cl, € 24.90
ISBN: 978-3-527-32826-0

Preisänderungen vorbehalten!

Online-Bestellung über: <http://www.wiley-vch.de>

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim
Tel: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: service@wiley-vch.de



A. Roloff et al. (ed.)
Bäume Mitteleuropas
Von Aspe bis Zirbelkiefer. Mit den Porträts aller Bäume des Jahres von 1989 bis 2010.

Die Kompaktausgabe des wissenschaftlichen Standardwerks zu den Holzgewächsen der Welt stellt die 50 wichtigsten heimischen Baumarten vor. Fachkundige Autoren vermitteln den aktuellen Stand des Wissens über die heimische Gehölzflora für Baumkenner und solche die es werden wollen.

approx. 463 pp, cl, € 24.90
ISBN: 978-3-527-32825-3

BS_1004_C-BC1-IC1-zh-ga

WILEY-VCH