

Struktur und Verhalten von Platin in SnO_2 -basierten Gassensoren unter realistischen Arbeitsbedingungen^{**}

Michael Hübner, Dorota Koziej, Matthias Bauer, Nicolae Barsan, Kristina Kvashnina, Marta D. Rossell, Udo Weimar und Jan-Dierk Grunwaldt*

Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide spielen eine immer größere Rolle in Bereichen wie der Arbeitssicherheit und Prozessüberwachung. Nicht nur in der Grundlagenforschung, sondern auch im Anwendungsbereich ist dabei SnO_2 nach wie vor das Material der Wahl zur Detektion von reduzierenden Gasen.^[1] Zur Verbesserung der Empfindlichkeit, Selektivität und Stabilität und zur Minimierung der optimalen Betriebstemperatur wird das eingesetzte SnO_2 in den meisten Fällen mit Edelmetallen wie Pd, Pt oder Au dotiert.^[2]

Trotz zahlreicher Anstrengungen, die Strukturen dieser Additive, ihre Wechselwirkungen mit Hintergrund- wie auch Zielgasen sowie ihr allgemeines Sensorverhalten zu verstehen, werden die Rolle der Edelmetalle und ihre exakten Strukturen unter Betriebsbedingungen immer noch intensiv in der Literatur diskutiert.^[3] Diese Tatsache erfordert Untersuchungen unter echten Arbeitsbedingungen, deren Potenzial insbesondere aus dem Bereich der Katalyseforschung bekannt ist.^[4] So wurde kürzlich auch durch Untersuchungen bezüglich der Funktion von Pd in realitätsnahen Sensoren der allgemein anerkannte Mechanismen wie „Spillover“ und „Fermi-Kontrolle“ infrage gestellt.^[5]

Eine der am meisten verwendeten Dotierungen – vor allem in kommerziellen Sensoren – ist das Edelmetall Platin. Während sich zahlreiche Studien mit der Bestimmung der Oxidationsstufe von Platin beschäftigen^[2b,6] wurde in keiner das Augenmerk auf Pt-dotierte SnO_2 -Sensoren unter realistischen Betriebsbedingungen gelegt, um geeignete Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu bestimmen. Diese Tatsache ist auf folgende Ursachen zurückzuführen: 1) Platin liegt nur in sehr geringen Konzentrationen vor (0.2 bis 1 Gew.-% Pt in SnO_2), 2) die empfindliche Schicht ist extrem porös und nur 50 µm dick, 3) die Elektroden und die Heizvorrichtung der üblicherweise verwendeten Substrate sind aus Pt, und 4) man benötigt Charakterisierungstechniken, welche die Identifizierung der Struktur (Oxidationsstufe, Teilchengröße und Platin spezies) auch in amorphen Proben ermöglichen. XANES- (X-ray absorption near-edge structure) und EXAFS-Spektroskopie (extended X-ray absorption fine structure) sind für diesen Zweck allgemein gut bekannte elementspezifische Methoden; jedoch wurden bisher nur Untersuchungen an den Pulvern selbst, vor und nach der Reaktion (nicht unter „Operando“-Bedingungen), oder mit idealisierten Materialien durchgeführt.^[2b,6] Es werden daher ein neues Design der Sensoren sowie verbesserte Röntgenspektroskopie-Methoden benötigt, um weitere Einblicke in die Funktionsweise von Sensoren zu erlangen.

Um das XAS-Signal der Platindotierung ($\ll 1$ Gew.-%) in der SnO_2 -Matrix von den störenden Einflüssen der ebenfalls Platin enthaltenen Elektroden und Heizerbahnen zu trennen, wurden diese durch Metalle/Legierungen mit ähnlichen elektrischen Eigenschaften ersetzt: Au wurde als Elektrodenmaterial und eine Ag/Pd-Legierung für den Heizer verwendet (Abbildung 1A). Die Eigenschaften dieser modifizierten Sensoren waren denen üblicher Substrate sehr ähnlich. Weiterhin wurde HERFD-XANES (high-energy-resolution fluorescence detection XANES^[7]) unter Verwendung eines Röntgenemissionsspektrometers eingesetzt, um das PtL_3 -XAS-Signal von den Au-Signalen der Elektroden (Fluoreszenzlinien bei 9.442 bzw. 9.713 keV) zu trennen. Diese Kombination aus Design und neuer spektroskopischer Methode ermöglicht nicht nur die elementspezifische Bestimmung der Platindotierungsstruktur, sondern, da eine Linienvorbreitung infolge der Lebensdauer des entstandenen Elektronenlochs^[8] nahezu vollständig vermieden wird, auch die Aufnahme von hochauflösenden XANES-Daten. Dies ist wichtig für die Detektion von subtilen Strukturänderungen der Platinzentren. Zusätzlich ermöglicht es diese Methode, vollständige („range-extended“) EXAFS-Daten^[7] aufzunehmen, um die lokale Struktur um die Platinzentren aufzuklären.

[*] Dr. M. Bauer, Prof. Dr. J.-D. Grunwaldt
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: grunwaldt@kit.edu

M. Hübner, Dr. N. Barsan, Prof. Dr. U. Weimar
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Fachbereich Chemie
Universität Tübingen, 72076 Tübingen (Deutschland)

Dr. D. Koziej,^[4] Dr. M. D. Rossell
Department of Materials, ETH Zürich
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)

Dr. K. Kvashnina
ESRF, BP220
6 rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble (Frankreich)

[†] Aktuelle Adresse:
Harvard University, School of Engineering and Applied Science
29 Oxford Str., Cambridge, MA 02138 (USA)

[**] Wir danken dem ESRF (Grenoble) für Messzeit an der Strahlführung ID26 und für finanzielle Unterstützung sowie Dr. Pieter Glatzel für seine Hilfe beim Aufbau der In-situ-HERFD-XAS- und „range extended“ EXAFS-Experimente. Die TEM-Messungen wurden am Elektronenmikroskopiezentrums der ETH Zürich (EMEZ) ausgeführt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Probenbereitung, Spektroskopietechniken und Datenanalyse) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004499> zu finden.

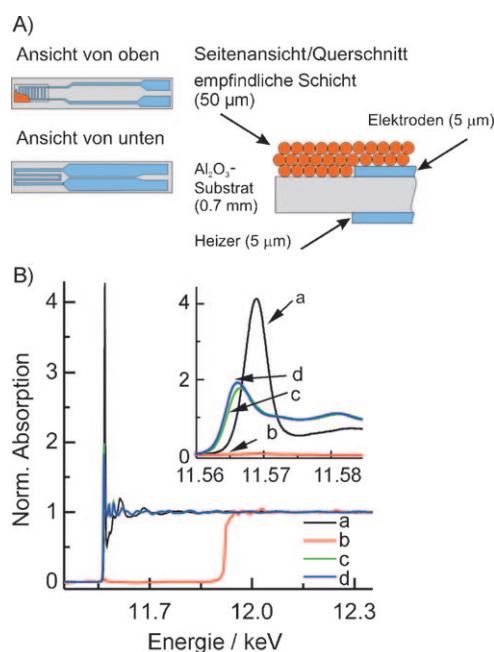


Abbildung 1. A) Der SnO₂-Sensor mit Elektroden und Heizer. Um Strukturinformationen auf atomarer Ebene über die Pt-Dotierung zu erhalten, wurden die sonst üblichen Pt-Elektroden und -Heizer durch Au bzw. Ag/Pd ausgetauscht. B) EXAFS-Spektrum an der Pt L₃-Kante des Pt(0.2 Gew.-%)-SnO₂-Sensors mit Au-Elektroden, gemessen mit a) HERFD und mit b) der herkömmlichen Detektionsmethode; als Vergleich sind die HERFD-XANES-Referenzspektren der Sensoren mit Pt-Elektroden (c) und Pt-Folie (d) gezeigt. Beachtenswert ist die höhere WL-Intensität bei der HERFD-Detektion gegenüber der herkömmlichen XANES-Detektion.

Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zu üblichen EXAFS-Verfahren mit Fluoreszenzdetektion wird in Abbildung 1B demonstriert. Die Röntgenabsorption an der Pt L₃-Kante ist im Vergleich zur Absorption an der Au L₃-Kante durch die Elektroden sehr gering (Spektrum b). Der unerwünschte Einfluss der Au L₃-Absorptionskante im EXAFS-Bereich kann durch die Verwendung von entsprechenden Einkristallanalysatoren bei der Aufnahme der Pt L₃-Emissionslinie unterdrückt werden. (Details zum experimentellen Aufbau sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen.)

Weiterhin wird in Abbildung 1B das HERFD-XANES-Spektrum an der Pt L₃-Kante des Pt-SnO₂-Sensors mit 0.2 Gew.-% Pt (Spektrum a), ausgestattet mit Au-Elektroden und der Ag/Pd-Heizvorrichtung, mit den Spektren einer 25 µm dicken Pt-Folie (Spektrum d) und eines SnO₂-Sensors mit gewöhnlichen Pt-Elektroden und Heizvorrichtung (Spektrum c) verglichen. Das Pt L₃-Spektrum des Sensors mit den Pt-Elektroden und -Heizerbahnen, beim dem sowohl Platin in der Sensorschicht als auch in den Elektroden detektiert wird, ist fast identisch mit dem der Pt-Folie. Jedoch unterscheiden sie sich signifikant vom Spektrum des Pt-SnO₂-Sensors mit den Au-Elektroden und der Ag/Pd-Heizvorrichtung, bei dem nur das Pt in der SnO₂-Matrix detektiert wird (Abbildung 1B, vergrößerter Bereich). Somit liegt das Pt der Elektroden, anders als es kürzlich veröffentlichte Ergebnisse beschreiben,^[9] hauptsächlich in metallischer Form vor. Die Intensität der „Whiteline“ (WL), also der ersten Resonanz

nach dem Kantsensprung, ist im Fall der Pt-Folie sowie der Pt-Elektroden doppelt so hoch wie in Spektren mit üblicher Fluoreszenzdetektion, da die Linienverbreiterung in den HERFD-XANES weitestgehend vermieden wird.^[10] Ein Anstieg in der WL-Intensität wird mit steigender Oxidationsstufe des Platin aufgrund geringerer Besetzung der 5 d_{5/2}-Niveaus beobachtet.^[8] Demzufolge ist bei verringelter WL-Intensität die Dichte unbesetzter d-Niveaus kleiner, was einer niedrigeren Oxidationsstufe von Pt entspricht. Die Absorption bei 11.569 keV mit einer Intensität größer als 4 ist charakteristisch für oxidiertes Pt.^[11] Der Vergleich mit dem Referenzspektrum für PtO₂, das eine deutlich geringere WL-Intensität als das Platin in der SnO₂-Matrix aufweist (Abbildung 2A), zeigt, dass Platin in SnO₂ mehr unbesetzte Energieniveaus hat als Platin in PtO₂ und somit mehr Elektronen vom Platin zum SnO₂ übertragen werden.

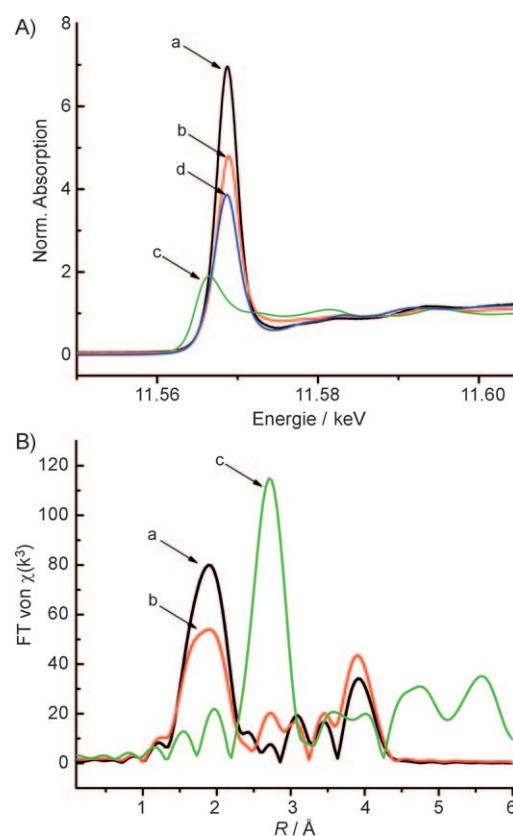


Abbildung 2. A) XANES-Spektrum des Pt(0.2 Gew.-%)-SnO₂-Sensors mit a) Au-Elektroden in trockener Luft bei 300°C, b) nach der Reduktion (2 Vol.-% H₂/He bei 600°C), c) SnO₂ mit Pt-Elektroden bei 300°C in Luft und d) PtO₂-Pulver. B) Die entsprechenden Fourier-transformierten EXAFS-Daten.

Diese Interpretation der XANES-Daten in Abbildung 2A wird durch die Analyse der EXAFS-Daten bestätigt. Die Fourier-transformierten Spektren des Pt-dotierten Sensors mit der eigens für diese Studie entwickelten Heizvorrichtung und den Au-Elektroden (Spektrum a und b) sowie dem herkömmlichen Sensormaterial (Spektrum c) sind in Abbildung 2B gezeigt. Während der Sensor auf dem herkömmlichen Substrat nur metallisches Pt aufweist (von den

Elektroden, Rückstreuung bei 2.8 Å) kommt der Hauptbeitrag in den speziell hergestellten Pt(0.2 Gew.-%)-SnO₂-Sensoren von der Streuung an den benachbarten Sauerstoffatomen in einer Entfernung von ungefähr 2.03 Å. (Details zur EXAFS-Analyse liefert Tabelle SI-1 der Hintergrundinformationen.) Diese Tatsache sowie das Fehlen von Pt-Pt-Beiträgen für metallisches Platin oder kleine Cluster (Abbildung 2Bc und Lit. [12]), belegen weiter, dass alles Platin in oxidierteter Form vorliegt. Außerdem konnten zwei weitere Beiträge in einem Abstand von ungefähr 2.90 und 3.68 Å Sn-Nachbarn zugeordnet werden (Tabelle SI-1). Die erhaltenen Pt-O- und Pt-Sn-Abstände stimmen relativ gut mit den Sn-O- und Sn-Sn-Abständen von SnO₂ überein (siehe die Hintergrundinformationen). Folglich führt die Dotierung des Metalloxids höchstwahrscheinlich zu einer Substitution von Sn im SnO₂-Gitter durch Pt. Die hohe Stabilität von ionisiertem Pt im Oxidgitter wurde durch Reduktionsexperimente mit 2 Vol.-% H₂ in He bei 600°C bestätigt. Die EXAFS-Spektren des Pt(0.2 Gew.-%)-SnO₂-Sensors vor und nach der Reduktion zeigen auch im Vergleich zum Spektrum der Pt-Elektroden weiterhin keine Pt-Pt-Beiträge (Abbildung 2B).

Um das Verhalten von Pt unter den Betriebsbedingungen des Sensor zu erfassen, wurden die XAS-Spektren und die

Widerstandsänderungen des Pt(0.2 Gew.-%)-SnO₂-Sensors simultan zur entsprechenden Gasexposition aufgenommen (Abbildung 3). Obwohl der HERFD-XANES-Modus sehr empfindlich gegenüber geringen Änderungen der Oxidationsstufe, der elektronischen oder der lokalen Umgebung ist, konnten nur sehr geringe Änderungen bei CO- und H₂-Exposition beobachtet werden (Abbildung 3A), während gleichzeitig große Widerstandsänderungen aufgezeichnet wurden (Abbildung 3B). Dieser Befund wurde durch eine EXAFS-Analyse bestätigt, wobei die Liganden des Pt unverändert blieben (siehe Abbildung 2B). Die leichte Abnahme der WL-Intensität deutet Änderungen in der elektronischen Struktur an, die durch die Adsorption von CO und H₂ hervorgerufen werden können. Dieses Phänomen ist von herkömmlichen XAS-Experimenten bekannt.^[13]

Die Ergebnisse schließen also metallisches Pt oder Pt-Cluster als Grund für die höhere Aktivität der Pt-dotierten Sensoren aus. Überraschenderweise konnte nicht einmal unter stark reduzierenden Bedingungen metallisches Pt nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den Ergebnissen von HRTEM-Untersuchungen, bei denen weder vor noch nach der Reduktion Pt-Partikel beobachtet wurden (siehe die Hintergrundinformationen). Folglich scheint die Pt-Dotierung die elektronische Struktur des Metalloxids im Ganzen zu beeinflussen, und/oder sie schafft neue Adsorptionsplätze im SnO₂-Gitter, was zu einer erhöhten Selektivität und Aktivität führt. Die hohe WL-Intensität der Pt L₃-Kante sowie die Einbettung in das Gitter weisen darauf hin, dass Elektronen vom d-Band des Platin zum SnO₂ transferiert werden und somit das Fermi-Niveau sowie die elektronischen Eigenschaften von SnO₂ verändert werden. Dies bedeutet, dass die Rolle von Platin in den Sensoren viel komplexer ist als bislang angenommen: Einerseits erzeugt man wie im Fall von Pd^[5] durch die Verteilung der Pt-Atome auf der Oberfläche zusätzliche Adsorptionsplätze für Atome und/oder Moleküle. Diese Verteilung und ihr Einfluss auf das Verhalten der Sensoren konnten hier direkt spektroskopisch nachgewiesen werden. Andererseits entsteht ein „Bulk“-Effekt, also eine durchgehende Platin-Dotierung, welche die Elektronendichte im Leitungsband von SnO₂ erhöht. Als Reaktionspartner für die Detektion von reduzierenden Gasen wie H₂ und CO werden negativ geladene Sauerstoffspezies an der Oberfläche des Metalloxids benötigt. Diese entstehen durch ständige Ionosorption von atmosphärischem Sauerstoff mithilfe von Elektronen aus dem Leitungsband. Folglich führt eine Erhöhung der Elektronendichte durch Dotierung mit Platin im Material zu einer erhöhten Zahl an Reaktionspartnern und somit zu einer höheren Sensoraktivität.

Zusammenfassend konnten neue Einblicke in die Struktur von Platin als Promotor in SnO₂-basierten Sensoren durch hochauflösende Fluoreszenz-Röntgen-Absorptionsspektroskopie in einer dünnen hochporösen Schicht mit einem Dotierungsgrad von nur 0.2 Gew.-% Pt gewonnen werden. Für diesen Zweck wurde eine neue Vorgehensweise für die Identifizierung des Sensormechanismus unter realistischen Betriebsbedingungen vorgestellt. Zunächst wurde ein herkömmlicher Sensor so modifiziert, dass Platin nur noch in der empfindlichen Schicht vorhanden war. Dann wurde die stö-

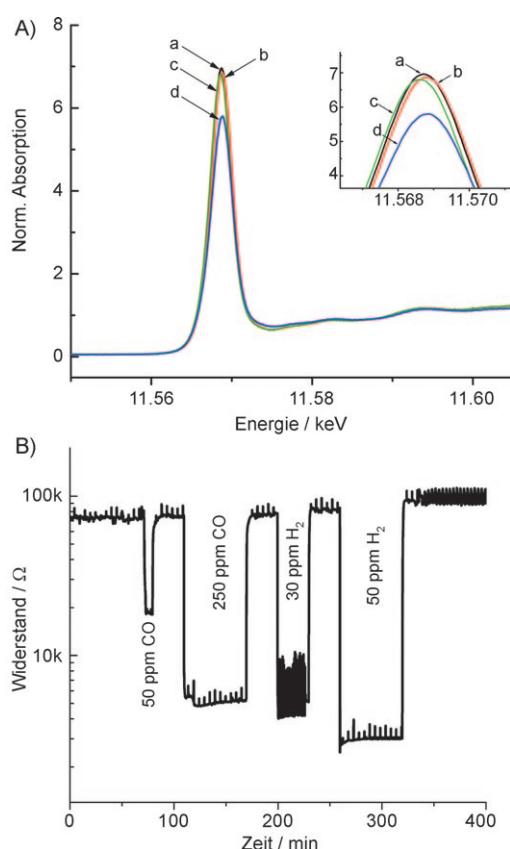


Abbildung 3. A) XANES-Spektrum des Pt(0.2 Gew.-%)-SnO₂-Sensors mit Au-Elektroden bei a) 300°C in trockener Luft, b) Exposition von 50 ppm H₂ und c) 250 ppm CO. Zum Vergleich ist das Spektrum in 2 Vol.-% H₂ in He bei 400°C gezeigt (d). B) Widerstandsänderung des Pt-SnO₂-Sensors bei Exposition von 50 und 250 ppm CO sowie 30 und 50 ppm H₂ in trockener Luft bei 300°C während simultaner XANES-Messung.

rende Fluoreszenz der dabei eingebauten Goldelektrode durch den Einsatz eines hochauflösenden Fluoreszenzspektrometers effizient ausgeblendet. Dies ermöglichte nicht nur die Aufnahme von besseren XANES-Daten, sondern ermöglichte auch die Aufnahme von vollständigen EXAFS-Spektren, da sich die empfindliche Schicht über den Goldelektroden befindet. Auf diese Weise zeigt die Studie auch das Potenzial neuer Synchrotron-Techniken für Festkörperchemie und Materialwissenschaften. Die WL-Intensität ≥ 6 ist charakteristisch für eine hochoxidierte Platin-Spezies als Promotor, die zudem sehr schwer zu reduzieren war, was mit einem vollständigen Einbau in die Oxidmatrix erklärt wurde; dies wurde durch eine detaillierte EXAFS-Analyse bestätigt. Diese Ergebnisse sind überraschend, da in vielen Fällen die verbesserten Eigenschaften der Sensoren auf metallische Platinteilchen oder -cluster zurückgeführt wurden. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass zusätzlich zum Auftreten von weiteren Oberflächenadsorptionsplätzen, welche auf die eingebauten Pt-Atome an der Oberfläche des SnO_2 -Gitters zurückzuführen sind, auch das SnO_2 als Ganzes beeinflusst wird. Der Elektronentransfer von den d-Niveaus des Platins zum SnO_2 ist somit mit einem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration verbunden. Diese Resultate bezüglich der Funktion von Pt in Platin- SnO_2 -Sensoren gehen in eine ähnliche Richtung wie im Fall von Pd in Palladium- SnO_2 -Sensoren. Man sollte jedoch beachten, dass die Pd-Spezies in SnO_2 einfacher zu reduzieren sind als die entsprechenden Pt-Spezies im SnO_2 -Gitter.

In Zukunft sollte die beschriebene Technik auch auf verschiedenen hergestellte Pt-basierte Sensoren angewendet werden, um weitere Einblicke in die Funktion der Oberflächen- und Volumendotierung zu bekommen. Dies würde auch den Einfluss der Art der Edelmetalle weiter beleuchten.

Experimentelles

Das verwendete Material wurde nach einem nasschemischen Sol-Gel-Prozess hergestellt. Die Dotierung wurde durch Gelingprägung mit der gewünschten Konzentration an Platinchlorid gewonnen. Die Sensoren wurden durch Siebdruck einer Paste auf planare Al_2O_3 -Substrate erzeugt. (Eine detaillierte Beschreibung findet sich in Lit. [14].) Die HERFD-XAS-Experimente wurden am Messplatz ID26 der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) durchgeführt.^[15] Die Energie der einfallenden Strahlung wurde über die $\langle 111 \rangle$ -Reflexion eines Silicium-Doppelkristallmonochromators eingestellt. Wellenlängen höherer Ordnung wurden durch die Verwendung von drei Si-Spiegeln mit einer Pd- und Cr-Schicht unterdrückt, die in Totalreflexion mit einem Winkel von 2.5 mrad zur einfallenden Strahlung eingesetzt wurden. Die Energiekalibrierung wurde an einer Pt-Folie durchgeführt. Die auf die Probe einfallende Röntgenstrahlung hatte eine Flussdichte von ungefähr 2×10^{13} Photonen pro Sekunde. HERFD-XANES-Spektren wurden mit einem Röntgenstrahl-Emissionsspektrometer in horizontaler Ebene aufgenommen.^[8] Die Probe, der Kristallanalysator und der Photondetektor (Lawinenphotodiode) wurden in einer vertikalen Rowland-Geometrie angeordnet.^[16] Die Pt-HERFD-XANES-Spektren an der

L_3 -Kante wurden durch die Aufnahme der Intensität der $\text{PtL}\alpha_1$ -Emissionslinie (9442 eV) in Abhängigkeit der einfallenden Strahlung gewonnen. Die Emissionenergie wurde über die $\langle 660 \rangle$ -Reflexion eines sphärischen Ge-Kristallanalysators (mit $R = 1$ m), angepasst an den 80°-Bragg-Winkel, selektiert. Die gesamte Energieauflösung (für einfallende und emittierte Strahlung) betrug 1.8 eV und wurde durch Messung des elastischen Peaks abgeschätzt (siehe die Hintergrundinformationen). Die Sensorkammer für die simultanen XAS- und Widerstandsmessungen sowie die Anordnung der Gasmischkanäle sind in Lit. [5] im Detail beschrieben.

Eingegangen am 22. Juli 2010,
veränderte Fassung am 22. September 2010
Online veröffentlicht am 21. Februar 2011

Stichwörter: EXAFS · Gassensoren · Platin · XANES · Zinnoxid

- [1] a) K. Ihokura, J. Waston, *The Stannic Oxide Gas Sensor: Principle and Application*, CRC Press, Boca Raton, **1994**, S. 187; b) N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 365, 287; c) D. Kohl, *J. Phys. D* **2001**, 34, R125.
- [2] a) S. Capone, P. Siciliano, F. Quaranta, R. Rella, M. Epifani, L. Vasanelli, *Sens. Actuators B* **2001**, 77, 503; b) L. Madler, T. Sahm, A. Gurlo, J. D. Grunwaldt, N. Barsan, U. Weimar, S. E. Pratsinis, *J. Nanopart. Res.* **2006**, 8, 783; c) A. V. Tadeev, G. Delabougline, M. Labeau, *Mater. Sci. Eng. B* **1998**, 57, 76; d) N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **1991**, 5, 7.
- [3] a) N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, *Sens. Actuators B* **2007**, 121, 18; b) A. Gurlo, R. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3826.
- [4] a) B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4351; b) J.-D. Grunwaldt, B. S. Clausen, *Top. Catal.* **2002**, 18, 37; c) H. Topsøe, *J. Catal.* **2003**, 216, 155.
- [5] D. Koziej, M. Hubner, N. Barsan, U. Weimar, M. Sikora, J. D. Grunwaldt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 8620.
- [6] M. Gaidi, J. L. Hazemann, I. Matko, B. Chenevier, M. Rumanterseva, A. Gaskov, M. Labeau, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 3131.
- [7] a) P. Glatzel, F. M. F. de Groot, O. Manoilova, D. Grandjean, B. M. Weckhuysen, U. Bergmann, R. Barrea, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 014117; b) F. M. F. de Groot, A. Kotani, *Adv. Condens. Matter Sci.* **2008**, 6, 259.
- [8] a) K. Hamalainen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, L. E. Berman, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 2850; b) P. Carra, M. Fabrizio, B. T. Thole, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 3700.
- [9] A. Gurlo, R. Riedel, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 79.
- [10] O. V. Safonova, M. Tromp, J. A. van Bokhoven, F. M. F. de Groot, J. Evans, P. Glatzel, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16162.
- [11] J. Singh, E. M. C. Alayon, M. Tromp, O. V. Safonova, P. Glatzel, M. Nachtegaal, R. Frahm, J. A. van Bokhoven, *Angew. Chem. 2008*, 120, 9400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9260.
- [12] E. Bus, D. E. Ramaker, J. A. van Bokhoven, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8094.
- [13] A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. Low, S. R. Bare, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 1642.
- [14] A. Cabot, J. Arbiol, J. R. Morante, U. Weimar, N. Barsan, W. Göpel, *Sens. Actuators B* **2000**, 70, 87.
- [15] V. A. Sole, C. Gauthier, J. Goulon, F. Natali, *J. Synchrotron Radiat.* **1999**, 6, 174.
- [16] P. Glatzel, U. Bergmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 65.