

Anordnung von BaTiO₃-Nanokristallen zu makroskopischen Aerogelmonolithen mit großer Oberfläche**

Felix Rechberger, Florian J. Heilitag, Martin J. Süess und Markus Niederberger*

Abstract: Aerogele sind faszinierende Materialien mit großem Anwendungspotential dank ihrer geringen Dichte und großen Oberfläche. Allerdings ist man noch weit davon entfernt, diese vorteilhafte Morphologie vollständig auszuschöpfen, weil die Vielfalt an verfügbaren Zusammensetzungen begrenzt und die Kristallinität zu niedrig ist. Durch Ersetzen des Sol-Gel-Prozesses durch einen partikelbasierten Ansatz wurde eine wichtige Alternative gefunden, um die erreichbaren Anwendungsmöglichkeiten von Aerogelen zu vergrößern. Hier beschreiben wir eine Strategie zur kontrollierten Destabilisierung einer konzentrierten BaTiO₃-Nanopartikeldispersion. Dies führt zur Anordnung der vollständig kristallinen Bausteine zu zylindrisch geformten, monolithischen Gelen. Dadurch ist es möglich, die intrinsischen Eigenschaften ternärer Oxide mit der hochporösen Mikrostruktur von Aerogelen zu verbinden. Die produzierten Aerogele zeigen eine beispiellos große Oberfläche von über 300 m² g⁻¹.

Aerogele sind offenzellige poröse Feststoffe, die aus einem Netzwerk verbundener Nanostrukturen aufgebaut sind, mit Poren im Bereich bis zu 100 nm und einer Porosität von über 80%.^[1] Die Produktion konventioneller Aerogele führt über die direkte Gelierung eines Vorstufenmoleküls (typischerweise Metallalkoxide) in einem Sol-Gel-Prozess. Erweiterte Hydrolyse und Kondensation über die Partikelbildung hinaus können schließlich zu einem Gel führen, einem festen, porösen Netzwerk, das eine kontinuierliche flüssige Phase umschließt. Um dieses Gerüst vor dem Kollaps während des Trocknens zu bewahren, ist ein überkritischer Trocknungsprozess notwendig.^[2,3] Die resultierenden Strukturen zeigen eine offene Porosität mit einem durchgehenden Netzwerk und weisen eine große Oberfläche bei geringer Dichte auf. Diese Eigenschaften haben zur Entwicklung von Aerogelen für verschiedene Anwendungen geführt, beispielsweise als

Katalysatoren, Sensoren, Kollektoren für kosmischen Staub, Detektoren in der Partikelphysik, thermische Isolatoren, Materialien für die Optoelektronik und viele mehr.^[4,5] Als leitfähige Matrix könnten Aerogele möglicherweise in Batterien, Kondensatoren und als Elektroden in Brennstoff- oder Solarzellen verwendet werden.^[5,6] Ungeachtet des enormen Anwendungspotenzials sind die morphologischen Eigenschaften der Aerogele bei weitem nicht vollständig ausgeschöpft. Dies liegt hauptsächlich daran, dass die Vielfalt an Zusammensetzungen stark limitiert ist, und auch die geringe Kristallinität stellt ein großes Problem dar. Die Gründe für diese Einschränkungen sind im Sol-Gel-Prozess selbst zu finden, der normalerweise zur Herstellung von Aerogelen verwendet wird. Erstens sind komplexe Zusammensetzungen nicht nur durch den Mangel an Kontrolle über Hydrolyse- und Kondensationsraten eingeschränkt, sondern oftmals sind auch die geeigneten Vorstufenmoleküle nicht verfügbar. Zweitens sind die durch die Sol-Gel-Methode hergestellten Gele amorph, und nur eine Temperaturbehandlung ist in der Lage, die Kristallisation zu induzieren. Allerdings kann eine Hochtemperaturbehandlung zu Phasentrennung, Kollaps der Porenstruktur und Zerstörung des monolithischen Körpers führen. Eine Möglichkeit, diese Hürden zu überwinden, besteht darin, vorgefertigte Nanokristalle als Bausteine zu verwenden. Hauptschwierigkeit eines solchen Verfahrens ist die kontrollierte Gelierung der Nanopartikel in ein dreidimensionales, durchgehendes Netzwerk, das stabil genug ist, um weiter verarbeitet werden zu können.

Eine vielversprechende Strategie zur kontrollierten Destabilisierung von Nanopartikeln in Dispersionen ist z.B. die teilweise Entfernung von Oberflächenstabilisatoren. Resultate, die diese Strategie stützen, wurden 1997 von Boilot et al.^[7] und ein paar Jahre später von Brock et al.^[8] für die Herstellung von halbleitenden II–VI- (CdS, CdSe, ZnS) und IV–VI-Aerogelen (PbS) publiziert. Ungeachtet des erheblichen Aufwandes, dieses Konzept auf vorgefertigte nanokristalline Bausteine anderer Materialien zu erweitern, blieb die Zusammensetzung auf Metallchalkogenide,^[9] Edelmetalle^[10] und deren Kombination beschränkt.^[11] Basierend auf der Beobachtung, dass die Destabilisierung von Oberflächenfunktionalisierten Titandioxidnanopartikeln zu orientierter Anlagerung in einer bevorzugten Richtung über mehrere Größenordnungen führt,^[12] haben wir diesen Effekt genutzt, um dreidimensional vernetzte Titandioxidaerogele aus vorgefertigten Anatasonopartikeln herzustellen. Zwar war es uns möglich, diesen Ansatz auf Mehrkomponentenaerogele wie Au-TiO₂^[13] und SiO₂-TiO₂^[14] zu erweitern, allerdings war es immer notwendig, Titandioxid als Matrixmaterial zu verwenden, weil die orientierte Anlagerung die Bildung poröser Gele stark vereinfacht. In Anbetracht der Funktionsvielfalt

[*] F. Rechberger,^[+] F. J. Heilitag,^[+] M. J. Süess,
Prof. Dr. M. Niederberger
Laboratorium für Multifunktionsmaterialien
Departement für Materialwissenschaft, ETH Zürich
Vladimir-Prelog-Weg 5, CH-8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: markus.niederberger@mat.ethz.ch

M. J. Süess
Scientific Center for Optical and Electron Microscopy (SCOPEM)
Auguste-Piccard-Hof 1, CH-8093 Zürich (Schweiz)

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[**] Wir danken der ETH Zürich für finanzielle Unterstützung (ETH 07 09-2). Des Weiteren danken wir dem Scientific Center for Optical and Electron Microscopy (SCOPEM) der ETH Zürich für TEM-Messungen und für die Nutzung des überkritischen Trockners.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402164> zu finden.

wäre es allerdings wünschenswert, komplexere Oxide als TiO_2 zu verwenden und diese mit kontrollierten Methoden zu gelieren. Besonders ternäre Oxide mit ihren charakteristischen und vielfältigen Eigenschaften wären die idealen Bausteine für die Synthese von Multifunktionsaerogelen für verschiedene technische Anwendungen.^[15] Allerdings sind die wenigsten dieser Oxide geneigt, sich orientiert anzulagern, und sind daher schwierig zu gelieren.

$BaTiO_3$ ist eines der bekanntesten und meistverwendeten Oxide für Elektrokeramiken wegen seiner besonderen piezo-, pyro- und ferroelektrischen Eigenschaften.^[16] Für Anwendungen in der Photokatalyse,^[17] CO_2 -Umwandlung zu CH_4 ^[18] oder in der Photoelektrochemie^[19] ist eine poröse Mikrostruktur mit großer Oberfläche einem dichten keramischen Körper vorzuziehen. Bisher ist die Literatur für mögliche Anwendungen von mesoporösem $BaTiO_3$, aber sehr begrenzt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass es schwierig ist, solche Materialien überhaupt herzustellen.

Mesoporöse Materialien werden typischerweise durch Sol-Gel-Chemie synthetisiert. Es ist jedoch sehr anspruchsvoll, kristallines $BaTiO_3$ durch diese Methode herzustellen. Die produzierten Gele müssen auf mindestens $600^\circ C$ geheizt werden, um sie in kristalline Materialien umzuwandeln.^[20,21] Um Spuren von $BaCO_3$ -Verunreinigungen zu beseitigen, die typischerweise in Sol-Gel-hergestelltem $BaTiO_3$ auftreten, sind sogar Temperaturen über $1000^\circ C$ nötig.^[22] Ein solcher Heizprozess führt nicht nur zu einer beachtlichen Schrumpfung des Gels, sondern auch das Ba/Ti-Verhältnis kann verändert werden.^[20] Aus diesen Gründen wurden bisher nur sehr wenige $BaTiO_3$ -Aerogele hergestellt. Demydov und Klabunde^[23] haben die Herstellung von $BaTiO_3$ -Aerogelen durch die Hydrolyse und Kogelierung der zugehörigen Metallalkoxide in einer Mischung aus Alkohol und Toluol gezeigt, die eine Oberfläche von $175\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ und eine Kristallinität von 82% aufweisen.

Die Anordnung vorgefertigter $BaTiO_3$ -Partikel zu komplett kristallinen Aerogelen würde daher eine lange bestehende Lücke zur Synthese solcher hochporösen Strukturen schließen. Weil $BaTiO_3$ ein technologisch wichtiges Material ist, gibt es mehrere geeignete Syntheserouten für nanoskalige Partikel mit der richtigen Partikelgröße und enger Größenverteilung.^[24–26] Wir haben die nichtwässrige Sol-Gel-Methode genutzt, um $BaTiO_3$ -Nanopartikel mit hoher Kristallinität herzustellen.^[27] Diese Partikel zeigen trotz ihrer kleinen Größe ein ausgeprägtes Dipolmoment.^[28–30] Dies macht sie besonders interessant, als nanoskalige Bausteine verwendet zu werden, um sie in einem Aerogel mit besonderer Funktionalität anzurufen. Dementsprechend öffnet die Anordnung von Nanopartikeln zu einem makroskopischen Körper eine interessante Möglichkeit, die Nano- mit der Makrowelt zu verbinden.^[5,31]

Hier beschreiben wir die erste flüssigphasenbasierte und templatfreie Anordnung kristalliner $BaTiO_3$ -Nanopartikel zu einem hochporösen, dreidimensional verbundenen Netzwerk mit makroskopischen Dimensionen. Die monolithische Struktur mit zylindrischer Form blieb auch nach dem überkritischen Trocknen stabil und maß $1 \times 1.5\text{ cm}$ mit einer beispiellos hohen Oberfläche von $300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Die experimentellen Details für die Herstellung der $BaTiO_3$ -Nanopartikel

sowie deren Anordnung zu einem Aerogel sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Die Synthese von $BaTiO_3$ -Nanopartikeln umfasst die Auflösung von metallischem Barium in Benzylalkohol und die Zugabe eines Moläquivalents Titan(IV)-isopropoxid.^[27] Die Mischung wurde anschließend 48 h bei $200^\circ C$ erhitzt. Der weiße Niederschlag wurde mit Röntgendiffraktometrie untersucht (Abbildung 1 a) und bestätigt die kubische Phase des $BaTiO_3$ (ICDD PDF Nr. 01-070-9165). Standard-Röntgendiffraktometrie im Labor ist nicht empfindlich genug, um die

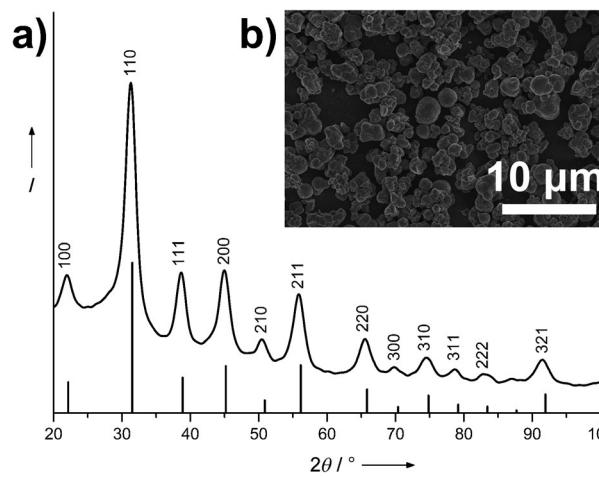


Abbildung 1. a) Röntgendiffraktogramm des getrockneten $BaTiO_3$ -Pulvers (vertikale Striche: kubisches $BaTiO_3$ als Referenz, ICDD PDF Nr. 01-070-9165); b) SEM-Aufnahme des getrockneten $BaTiO_3$ -Pulvers.

lokale tetragonale Verzerrung zu überprüfen. Deshalb wurden Synchrotron-^[30] und Neutronendiffraktion^[29] an denselben Proben durchgeführt. Durch Anwendung der Scherrer-Gleichung an den (110)-, (111)- und (200)-Reflexen konnte eine Kristallitgröße von $(4 \pm 1.9)\text{ nm}$ bestimmt werden. Abbildung 1b zeigt die Mikrostruktur der $BaTiO_3$ -Nanopartikel im Rasterelektronenmikroskop (SEM), nachdem die synthetisierten Partikel getrocknet wurden. Man sieht, dass sich die Nanopartikel während des Trocknens zu Mikrometer-großen Kugeln anordnen.

Die synthetisierten Nanopartikel wurden mit 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure (MEEAA) funktionalisiert und in Ethanol dispergiert.^[32] Der Gelierungsprozess an sich ist sehr einfach und umfasst keine Oberflächenkomplexbierung und auch keine chemische oder photochemische Oxidation der Oberflächenliganden.^[5] Die Dispersion wurde lediglich durch die Zugabe von Wasser im gleichen Volumenverhältnis destabilisiert. Der Gelierungsprozess konnte durch eine Wärme- oder Ultraschallbehandlung initiiert werden. Die Eigenschaften der Aerogele sind für beide Methoden nahezu identisch, aber die Gelierungszeit konnte um einen Faktor 2 verringert werden, wenn die Ultraschallbehandlung gewählt wurde. Abbildung 2a zeigt ein feuchtes, zylindrisch geformtes $BaTiO_3$ -Gel vor dem überkritischen Trocknen. Das getrocknete Gegenstück mit der intakten makroskopischen, monolithischen Struktur $1 \times 1.5\text{ cm}$ ist in Abbildung 2b ersichtlich.

Da die Resultate der Elektronenmikroskopie für beide Herstellungsmethoden identisch sind, wird nur die Probe der

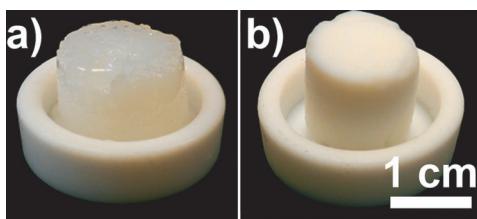


Abbildung 2. a) Bild eines monolithischen feuchten BaTiO_3 -Gels nach dem Gelieren in einem Teflonbehälter und b) das resultierende Aerogel nach überkritischem Trocknen.

Ultraschallbehandlung gezeigt. Eine Übersichtsaufnahme im SEM (Abbildung 3a) eines überkritisch getrockneten Aerogels offenbart das homogene, offenzellige und durchgehende Netzwerk des BaTiO_3 . Eine Nahaufnahme zeigt Säulen des Aerogelgerüsts mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern. Die Primärstrukturen sind daher – wie beabsichtigt – nicht dicht gepackt (Abbildung 3b). Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) bestätigt die Größe der einzelnen Nanopartikel von ca. 4 nm. Die Netzebenen der einzelnen Nanokristalle sind zufällig zueinander angeordnet. Dies ist ein Indiz dafür, dass das Netzwerk nicht durch orientierte Anlagerung gebildet wird (Abbildung 3c). Diese Beobachtung ist insofern von Bedeutung, als sie eindeutig belegt, dass sich der Gelierungsmechanismus von

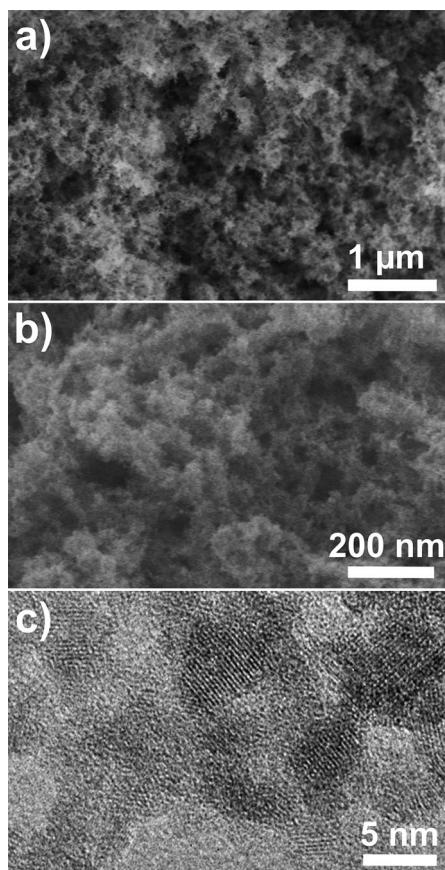


Abbildung 3. EM-Aufnahmen eines BaTiO_3 -Aerogels. a) SEM-Übersichtsaufnahme, b) SEM-Aufnahme bei höherer Vergrößerung, c) HRTEM-Aufnahme eines kleinen Bereichs des Aerogels.

BaTiO_3 von jenem des TiO_2 -Systems unterscheidet. In beiden Systemen spielt Wasser aber eine entscheidende Rolle. Bei Titandioxid fördert die Zugabe des Wassers die orientierte Anlagerung entlang [001] durch selektive Destabilisierung der entsprechenden Kristallflächen.^[12] Im vorliegenden Fall führt das Wasser zu einer nichtselektiven Entfernung des MEEAA von der Oberfläche der BaTiO_3 -Nanopartikel. Die effektive Destabilisierung ist auch die Grundlage für die Herstellung von Aerogelen aus Edelmetallen und Metallch-alkogeniden aus entsprechenden Nanopartikeldispersionen.^[5] Für Metallocide wurde diese Methode bisher kaum verwendet. Obwohl BaTiO_3 nur ein Beispiel für eine solche schnell induzierte Destabilisierung ohne orientierte Anlagerung ist, könnte dieser Ansatz möglicherweise auf weitere Metall-oxidnanopartikel erweiterbar sein.

Die Stickstoff-Gassorptionsmessungen zeigten Eigenschaften der Proben auf, die durch Elektronenmikroskopie nicht zugänglich sind. Die Resultate der Gassorptionsmessungen der MEEAA-funktionalisierten, BaTiO_3 -basierten Aerogele und die dazugehörigen berechneten Werte für Dichte und Porosität sind in Tabelle 1 für alle Proben aufgelistet. Der Gelierungsprozess enthält eine Wärme(HT)- oder Ultraschall(US)-Behandlung. Die BET-Oberfläche für

Tabelle 1: Resultate der N_2 -Gassorptionsmessungen für die BaTiO_3 -Aerogele mit unterschiedlichen Gelierungsmethoden.^[a]

Gelierungs- prozess	BET-Oberflä- che [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	Porenvolumen [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$]	Porengröße [nm]	Dichte [g cm^{-3}]
HT	309.5 ± 8.6	2.02 ± 0.09	20.6 ± 1.3	0.34 ± 0.02
US	305.0 ± 3.3	2.17 ± 0.11	20.1 ± 0.4	0.32 ± 0.02

[a] HT: Wärmebehandlung, US: Ultraschallbehandlung

BaTiO_3 -Pulver ($80.66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ist deutlich geringer als die Werte für BaTiO_3 -Aerogele (über $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Dies belegt eindeutig, dass unterschiedliche Aggregationszustände vorliegen. Die große Oberfläche und die deutliche Hysterese während der Desorption (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1) geben Anlass zur Annahme, dass Poren in den Aerogelen vorhanden sein müssen. Die gemessenen Oberflächen sind deutlich größer als bisher bekannte Literaturwerte für durch Kogelierung hergestelltes BaTiO_3 ,^[23] durch Templat-unterstützte Sol-Gel-Verfahren synthetisiertes poröses BaTiO_3 ,^[33] und durch Solvothermal-synthesen hergestelltes mesoporöses BaTiO_3 .^[34] Einzig kalzinierte, 2–3 nm große BaTiO_3 -Nanokristalle, hergestellt durch wässrige Sol-Gel-Prozesse, zeigen ähnlich große Oberflächen ($286 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).^[35] Porengrößen von ca. 20 nm und Porenvolumen von ca. $2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ wurden durch eine Analyse mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet.^[36] Die erhaltenen Dichtewerte für Poren < 227 nm wurden auf 0.32 g cm^{-3} berechnet. Dies entspricht nur 5 % der Festkörperdichte von BaTiO_3 (6.08 g cm^{-3}). Die Form der Isotherme weist darauf hin, dass größere Poren außerhalb des Messbereichs für Gassorption liegen könnten; diese Poren könnten zu einem größeren, wahren Porenvolumen und dadurch zu geringeren Dichten führen, als hier erwähnt sind. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die Porengrößen und die Oberflächen der

US-gelieferten Proben etwas kleiner sind als jene von HT-Proben. Das Porenvolumen ist hingegen etwas größer bei den US-Aerogelen. Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen zeigt die DFT-berechnete Porenverteilung einer US-Probe.

Zusammenfassend haben wir eine vielfältig anwendbare Strategie zur Selbstorganisation von oberflächenfunktionalisierten BaTiO₃-Nanokristallen zu Aerogelmonolithen mit makroskopischen Dimensionen entwickelt. Die hohe Kristallinität, die feinen Nanostrukturen, die Porosität und die große Oberfläche machen dieses Aerogel interessant für Anwendungen, die über Elektrokeramiken hinausreichen.

Der Gelierungsmechanismus basiert auf der schnell induzierten Destabilisation von BaTiO₃-Nanopartikeln in Dispersion. Die Einfachheit dieses Prozesses und die Tatsache, dass Metalloxidnanopartikel durch die Benzylalkoholroute^[37] oftmals ähnliche Oberflächenmerkmale aufweisen, sind ein Indiz dafür, dass diese Methode auf viele andere oxidische Nanopartikel angewendet werden könnte. Dies wäre der Grundstein für eine allgemeine Synthesestrategie für kristalline Oxidaerogele mit breiter Zusammensetzung- und Funktionsvielfalt.

Durch die Anordnung von nanoskaligen Bausteinen zu zentimetergroßen Körpern erstreckt sich der vorgeschlagene Bottom-up-Ansatz über sieben Größenordnungen der Längenskala. Die Verwendung von Perowskitnanopartikeln erweitert die Bandbreite möglicher Bausteine beträchtlich. Zwar ist es bisher nicht möglich, die Eigenschaften solcher funktionellen Aerogele zuverlässig zu untersuchen, man kann jedoch erwarten, dass durch ihre Verfügbarkeit auch Untersuchungen in dieser Richtung verstärkt werden und so mögliche neue Anwendungsfelder eröffnet werden.

Eingegangen am 7. Februar 2014,
veränderte Fassung am 24. April 2014
Online veröffentlicht am 22. Mai 2014

Stichwörter: Aerogele · Bariumtitanat ·

Mesoporöse Materialien · Selbstorganisation · Sol-gel-Prozesse

- [1] J. Fricke, A. Emmerling in *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, Vol. 77 (Hrsg.: R. Reisfeld, C. K. Jørgensen), Springer, Berlin, **1992**, S. 37–87.
- [2] R. C. Mehrotra, A. Singh in *Progress in Inorganic Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2007**, S. 239–454.
- [3] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22–47; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22–45.
- [4] L. W. Hrubesh, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *225*, 335–342.
- [5] N. Gaponik, A.-K. Herrmann, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *3*, 8–17.
- [6] D. R. Rolison, B. Dunn, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 963–980.
- [7] T. Gacoin, L. Malier, J. P. Boilot, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1502–1504.
- [8] J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 397–400.
- [9] S. Bag, I. U. Arachchige, M. G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3628–3632.
- [10] N. C. Bigall, A.-K. Herrmann, M. Vogel, M. Rose, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, D. Dorfs, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9911–9915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9731–9734.
- [11] T. Hendel, V. Lesnyak, L. Kühn, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, L. Borchardt, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1903–1911.
- [12] J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, C. Hess, U. Wild, R. Schlögl, M. Niederberger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3541–3551.
- [13] F. J. Heilitag, M. D. Rossell, M. J. Süess, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16893–16899.
- [14] F. J. Heilitag, N. Kränzlin, M. J. Süess, M. Niederberger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *70*, 300–306.
- [15] M. Niederberger, N. Pinna in *Metal Oxide Nanoparticles in Inorganic Solvents—Synthesis Formation, Assembly and Application*, Springer, London, **2009**, S. 129–145.
- [16] J. Varghese, R. W. Whatmore, J. D. Holmes, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2618–2638.
- [17] L. Gomathi Devi, G. Krishnamurthy, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 460–469.
- [18] T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, K. Takehira, *Appl. Catal. A* **1999**, *183*, 273–285.
- [19] S. Upadhyay, J. Shrivastava, A. Solanki, S. Choudhary, V. Sharma, P. Kumar, N. Singh, V. R. Satsangi, R. Shrivastav, U. V. Waghray, S. Dass, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24373–24380.
- [20] H. Shimooka, M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2983–2985.
- [21] R. Kavian, A. Saidi, *J. Alloys Compd.* **2009**, *468*, 528–532.
- [22] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H. Beck, W. Eiser, R. Haberkorn, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *17*, 145–158.
- [23] D. Demydov, K. J. Klabunde, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 165–172.
- [24] L. Huang, Z. Chen, J. D. Wilson, S. Banerjee, R. D. Robinson, I. P. Herman, R. Laibowitz, S. O'Brien, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 034316.
- [25] C. W. Beier, M. A. Cuevas, R. L. Brutney, *Small* **2008**, *4*, 2102–2106.
- [26] H. Du, S. Wohlrbab, M. Weiss, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4605–4610.
- [27] M. Niederberger, N. Pinna, J. Polleux, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2320–2323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2270–2273.
- [28] M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6955–6963.
- [29] K. Page, T. Proffen, M. Niederberger, R. Seshadri, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4386–4391.
- [30] V. Petkov, M. Gateski, M. Niederberger, Y. Ren, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 814–821.
- [31] D. Koziej, A. Lauria, M. Niederberger, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 235–257.
- [32] D. Taroata, W.-J. Fischer, T. A. Cheema, G. Garnweitner, G. Schmid, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2012**, *19*, 298–304.
- [33] W. Jiang, C. Jiang, X. Gong, Z. Zhang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *52*, 8–14.
- [34] B. Hou, Z. Li, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 156 (Hrsg.: S. Abdelhamid, J. Mietek), Elsevier, Dordrecht, **2005**, S. 465–472.
- [35] M. R. Mohammadi, A. E. Rad, D. J. Fray, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 4959–4968.
- [36] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids Surf. A* **2013**, *437*, 3–32.
- [37] N. Pinna, M. Niederberger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5372–5385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5292–5304.