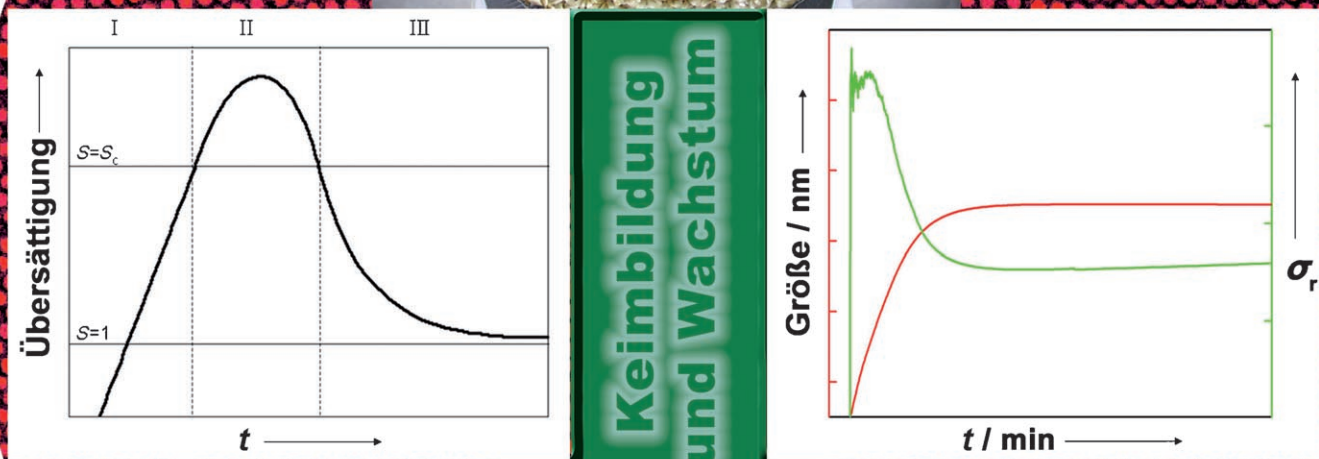


Synthese monodisperser sphärischer Nanokristalle

Jongnam Park, Jin Joo, Soon Gu Kwon, Youngjin Jang und Taeghwan Hyeon*

Stichwörter:

Edelmetalle · Halbleiter ·
Magnetische Nanokristalle ·
Monodisperse Nanokristalle ·
Quantenpunkte



Halbleiter
Metalloxide
Metalle

In den vergangenen zehn Jahren wurden bei der Synthese monodisperser sphärischer Nanokristalle große Fortschritte erzielt. Mechanistische Studien haben gezeigt, dass monodisperse Nanokristalle entstehen, wenn sich an die schlagartige Keimbildung eine separate diffusionskontrollierte Wachstumsphase anschließt, die die Kristallgröße festlegt. Eine Reihe chemischer Methoden wurde zur Synthese einheitlicher Metall-, Metalloxid- und Metallchalkogenid-Nanokristalle angewendet. Monodisperse Nanokristalle aus CdSe, Co und anderen Materialien wurden in Tensidlösungen durch Auslösen der Keimbildung bei hoher Temperatur, anschließendes Altern und Größenselektion erhalten. Monodisperse Nanokristalle vieler Metalle und Metalloxide, darunter auch magnetische Ferrite, wurden direkt durch die thermische Zersetzung von Metall-Tensid-Komplexen synthetisiert. Nichthydrolytische Sol-Gel-Reaktionen ergaben verschiedene Übergangsmetalloxid-Nanokristalle. Monodisperse Goldnanokristalle entstanden durch einen zersetzenden Reifungsprozess aus polydispersen Goldnanokristallen. Gold-, Silber-, Platin- und Palladiumnanokristalle mit einheitlicher Größe wurden in Polyolprozessen synthetisiert, bei denen die Metallsalze in Gegenwart geeigneter Tenside mit Alkoholen reduziert wurden.

1. Einführung

Seit 30 Jahren wird die Synthese von Nanokristallen – kristallinen Partikeln von 1 bis 100 nm Größe – intensiv untersucht, nicht nur aus rein wissenschaftlichem Interesse, sondern auch wegen der Anwendungsmöglichkeiten der Produkte in vielfältigen Technologiebereichen.^[1] Nanokristalle zeichnen sich durch größenabhängige elektrische, optische, magnetische und chemische Eigenschaften aus, über die gewöhnliche Feststoffe nicht verfügen. Für viele zukünftige Anwendungen ist die Synthese von Nanokristallen mit einheitlicher Größe (mit monodisperser Größenverteilung, $\sigma_r \leq 5\%$) unabdingbar, denn die elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften hängen stark von den Abmessungen der Partikel ab. Am bekanntesten ist wohl die kontinuierliche Fluoreszenzemission von Halbleiternanokristallen (Quantenpunkten, QDs), die als Funktion der Kristallgröße das gesamte sichtbare Spektrum überspannen kann.^[1c] Bei optischen Anwendungen ist die einheitliche Größe entscheidend für eine scharfe Farbemission, und die nächste Generation magnetischer Speichermedien mit Multiterabit-Kapazitäten (Tbit/in²) wird auf monodispersen magnetischen Nanokristallen aufbauen.^[1e,2]

Man unterscheidet zwei Synthesewege für Nanokristalle: Den „Top-down“-Ansatz, der physikalische Methoden nutzt, und den „Bottom-up“-Ansatz, der auf kolloidchemischen Verfahren in Lösung beruht.^[1] Die physikalischen Methoden haben den Vorteil, dass große Mengen an Nanokristallen zugänglich sind, doch es ist außerordentlich schwierig, mit einem Top-down-Ansatz Nanokristalle definierter Größe zu

Aus dem Inhalt

1. Einführung	4715
2. Bildungsmechanismen monodisperser Nanokristalle	4716
3. Chemische Synthese von Nanokristallen	4724
4. Monodisperse Metall- und Metalloxidnanokristalle	4726
5. Halbleiternanokristalle	4733
6. Nanokristalle aus Gold, Silber und Platinmetallen	4736
7. Zusammenfassung und Ausblick	4740

erhalten. Für kolloidchemische Syntheseverfahren spricht, dass sie leicht einheitliche Nanokristalle der gewünschten Größe ergeben, wenn auch gewöhnlich nur in Mengen unter einem Gramm. Ferner sind Nanokristalle mit unterschiedlichen Formen –

auch Nanostäbe und Nanodrähte – zugänglich, wenn die Reaktionsbedingungen variiert werden (beispielsweise durch den Einsatz eines Tensidgemischs). Dieser Aufsatz konzentriert sich auf Fortschritte, die in den vergangenen zehn Jahren bei der Synthese monodisperser sphärischer Nanokristalle mit 2–20 nm Durchmesser mithilfe kolloidchemischer Verfahren erzielt wurden. Die Synthese von Nanokristallen einschließlich Nanostäben und Nanodrähten^[3a,b] wurde bereits mehrfach zusammengefasst.^[3] Erst kürzlich beschrieben Cheon und Mitarbeiter die formkontrollierte Synthese von Metalloxid- und Halbleiternanokristallen durch nicht-hydrolytische kolloidchemische Verfahren.^[3d]

Wir werden zunächst die Bildungsmechanismen monodisperser sphärischer Nanopartikel und anschließend die unterschiedlichen Syntheseverfahren für Nanopartikel vorstellen. In den darauf folgenden Abschnitten wird die Synthese monodisperser Nanokristalle aus unterschiedlichen Materialien besprochen.

[*] Dr. J. Park, Dr. J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, Prof. Dr. T. Hyeon
National Creative Research Initiative Center for
Oxide Nanocrystalline Materials
and
School of Chemical and Biological Engineering
Seoul National University, Seoul 151-744 (Korea)
Fax: (+82) 2-886-8457
E-Mail: thyeon@snu.ac.kr

2. Bildungsmechanismen monodisperser Nanokristalle

Das Wissen um die Mechanismen, die zur Bildung monodisperser Nanokristalle führen, ist überaus wichtig, um bessere und allgemein anwendbare Synthesemethoden entwickeln zu können. Etliche kolloidchemische Syntheseverfahren für monodisperse Nanokristalle aus unterschiedlichsten Materialien wurden etabliert, doch die Vorgänge bei der Entstehung monodisperser Nanopartikel sind immer noch unzureichend verstanden. In diesem Abschnitt fassen wir die Mechanismen der Kristallisation (sowohl Keimbildungs- als auch Wachstumsprozesse) für monodisperse Nanokristalle zusammen. Einige Bildungsmechanismen für monodisperse Mikropartikel lassen sich recht gut auf monodisperse Nanokristalle übertragen, wegen des hohen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses ist die Aufklärung der Nanopartikelmechanis-

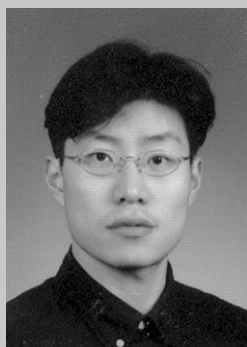
men aber generell schwieriger. Die Teilschritte der Keimbildung und des Wachstums hängen eng zusammen, doch wir werden diese beiden Prozesse getrennt besprechen. Wir haben außerdem Computersimulationen angestellt, um die vorliegenden experimentellen Resultate zur Bildung monodisperser CdSe-Nanokristalle zu erklären.

2.1. Keimbildung

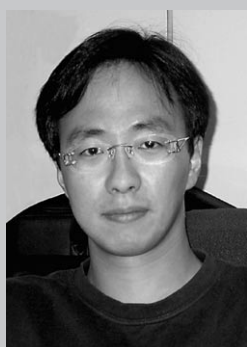
2.1.1. Das Konzept der schlagartigen Keimbildung („burst nucleation“)

Untersuchungen zur Herstellung einheitlicher Kolloidpartikel begannen schon in den 1940er Jahren. Wegbereitende Arbeiten stammten von LaMer und Mitarbeitern, die für Ölaerosole und Schwefelhydrossole das Konzept der schlagartigen Keimbildung einführten.^[4,5] Bei diesem Prozess werden viele Kristallisationskeime gleichzeitig gebildet, die anschließend wachsen, ohne dass eine weitere Keimbildung stattfindet. Da alle Partikel nahezu gleichzeitig nukleieren, verläuft ihr Wachstum parallel, und es gelingt daher, die Größenverteilung eines ganzen Partikelensembles während der Wachstumsphase im Griff zu behalten. Würde sich die Keimbildung während des Partikelbildungsprozesses fortsetzen, so verlief das Wachstum der Partikel nicht parallel, und an eine Steuerung der Größenverteilung wäre kaum zu denken (siehe auch den nächsten Abschnitt 2.2).

Das Konzept der schlagartigen Keimbildung wurde auf die Synthese monodisperser Nanokristalle übertragen. Um einheitliche Nanokristalle zu erhalten, muss demnach die



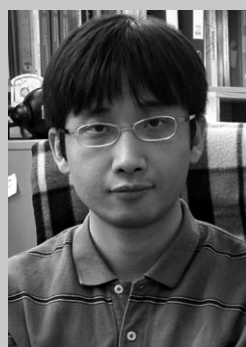
Jongnam Park erhielt den B.S. (1999), M.S. (2001) und Ph.D. (2005) an der School of Chemical and Biological Engineering der Seoul National University, Korea. Seine Doktorarbeit unter der Anleitung von Prof. Taeghwan Hyeon umfasste Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung monodisperser magnetischer Nanokristalle. 2005 wechselte er als Postdoktorand an das National Creative Research Center for Oxide Nanocrystalline Materials, wo er den Mechanismus der Bildung einheitlicher magnetischer Nanokristalle studiert.



Jin Joo erhielt den B.S. (1999), M.S. (2001) und Ph.D. (2005) an der School of Chemical and Biological Engineering der Seoul National University, Korea. In der Gruppe von Prof. Taeghwan Hyeon erforschte er die Synthese von Metalloxid- und Metallsulfidnanokristallen einheitlicher Größe. Seit 2005 arbeitet er als Postdoktorand am National Creative Research Center for Oxide Nanocrystalline Materials an der Synthese von Cadmiumchalkogenidnanokristallen.



Soon Gu Kwon erhielt den B.S. (2004) an der School of Chemical and Biological Engineering der Seoul National University und arbeitet nun unter der Anleitung von Prof. Taeghwan Hyeon an seiner Doktorarbeit. Dabei untersucht er die Synthese von Nanomaterialien und den Bildungsmechanismus monodisperser Nanokristalle.



Youngjin Jang erhielt den B.S. (2003) in Chemie- und Biologie-Ingenieurwesen und den M.S. (2005) im Rahmen des Interdisciplinary Program in Nano-Science and Technology der Seoul National University, Korea. Seitdem arbeitet er bei Prof. Taeghwan Hyeon an seiner Doktorarbeit über die Synthese und Charakterisierung monodisperser Edelmetallnanokristalle.



Taeghwan Hyeon studierte an der Seoul National University, Korea, und promovierte in Chemie an der University of Illinois at Urbana-Champaign (1996). Er ist Professor an der School of Chemical and Biological Engineering der Seoul National University und Direktor des koreanischen National Creative Research Initiative Center for Oxide Nanocrystalline Materials. Seine Forschungen gelten der Synthese und Anwendung von Nanokristallen einheitlicher Größe und nanoporöser Kohlenstoffmaterialien. Er wurde unter anderem mit dem DuPont Science and Technology Award ausgezeichnet und ist Mitglied der redaktionellen Beiräte von *Advanced Materials*, *Small* und *Chemical Communications*.

Keimbildung zu einem einzigen Zeitpunkt ausgelöst werden, und weitere Keimbildungsereignisse während des folgenden Wachstums sind zu vermeiden. Diese Synthesestrategie wird häufig als „Trennung von Keimbildung und Wachstum“ bezeichnet.^[5–7] LaMer und Mitarbeiter nutzten einen homogenen Keimbildungsprozess, um Keimbildungs- und Wachstumsphase voneinander zu trennen. Bei der homogenen Keimbildung entstehen Kristallisationskeime in einer homogenen Lösung, die frei von Fremdkeimen wie Staubkörnern oder Blasen ist, an denen eine heterogene Keimbildung stattfinden könnte. Bei diesem Prozess ist die Energiebarriere der Keimbildung hoch, denn das System muss spontan von einer homogenen in eine heterogene Phase übergehen. Das LaMer-Diagramm in Abbildung 1 veranschaulicht, wie diese

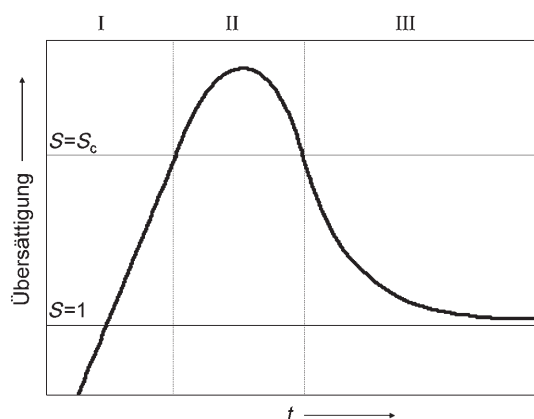


Abbildung 1. LaMer-Diagramm: Änderung des Übersättigungsgrades mit der Zeit.

Energiebarriere die schlagartige Keimbildung induziert.^[5,7] Die Konzentration an „Monomeren“, den kleinsten Unter-einheiten eines Kristalls, nimmt anfangs beständig zu. Eine Fällung findet in der Phase I selbst aus übersättigten Lösungen ($S > 1$) nicht statt, weil die Energiebarriere für die spontane homogene Keimbildung zu hoch ist. In Phase II, während der Keimbildung, ist der Übersättigungsgrad der Lösung hoch genug, um die Energiebarriere der Keimbildung zu überwinden, sodass stabile Kristallisationskeime entstehen. Da das Monomer durch die Keimbildung und das Wachstum schneller verbraucht wird, als es nachgeliefert werden kann, sinkt die Monomerkonzentration. Wird ein bestimmter Wert unterschritten, so beträgt die Netto-Keimbildungsgeschwindigkeit null und das System geht in die Wachstumsphase über (Phase III), in der keine Keimbildung mehr stattfindet und die Partikel wachsen, solange die Lösung übersättigt ist.

Die Energiebarriere bei der homogenen Keimbildung erklärt sich thermodynamisch wie folgt: Die Gibbs-Energie (freie Enthalpie) der Bildung eines sphärischen Kristalls mit dem Radius r in einer Lösung mit dem Übersättigungsgrad S wird durch Gleichung (1) definiert.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

Darin ist γ die spezifische freie Oberflächenenergie, und ΔG_v ist die Differenz der freien Enthalpie für ein Monomer in Lösung und im Einheitsvolumen des Kristalls ($r \rightarrow \infty$).^[8] γ ist stets positiv, und aus $\Delta G_v = (-RT \ln S)/V_m$ (mit dem Molvolumen V_m des Kristalls) folgt, dass ΔG_v so lange negativ ist, wie eine übersättigte Lösung vorliegt. Folglich hat die ΔG -Kurve ein Maximum beim kritischen Radius r_c ; dies ist der Radius des kleinsten Kristallisationskeims, der spontan in der übersättigten Lösung wachsen würde. Mit dem Kriterium $d\Delta G/dr = 0$ erhält man r_c gemäß Gleichung (2).

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (2)$$

Gleichung (2) stellt die erste notwendige Bedingung für die Übersättigung bei homogener Keimbildung auf. Weil r_c der Minimalradius der stabilen Kristallisationskeime ist, die sich nicht wieder auflösen, sollte S groß genug sein, dass r_c kleiner sein kann als der Radius der Kristallkeime, die in der homogenen Keimbildung auftreten.^[9] Über die Eigenschaften dieser Kristallisationskeime ist zwar nur wenig bekannt, sie könnten aber kleiner als 1 nm sein, was der Größe anorganischer molekularer Cluster entspricht. Setzt man Gleichung (2) in Gleichung (1) ein, so ergibt dies die kritische freie Enthalpie $[\Delta G_c]$, Gleichung (3), bei der ein stabiler Kristallisationskeim entstehen kann.

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^2} \quad (3)$$

Die Keimbildungsgeschwindigkeit, definiert als die Geschwindigkeit der Zunahme der Partikelzahl (N), kann bezüglich ΔG_c als Arrhenius-Gleichung geschrieben werden [Gleichung (4)].^[8]

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{kT}\right] = A \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 N_A^2 (\ln S)^2}\right] \quad (4)$$

Hierbei sollte man einen Unterschied zum einfachen LaMer-Diagramm bedenken: Es ist schwer, den kritischen Übersättigungsgrad, bei dem die Keimbildung einsetzt, genau festzulegen, da Keimbildung und Wiederauflösen, bedingt durch Energiefluktuationen in der Lösung, bei grundsätzlich jeder Konzentration auftreten können.^[4a] Ein Kristallisationskeim kann sich auch in einer nicht gesättigten Lösung bilden, und Partikel können sich wieder auflösen, wenn sie nicht stabil genug sind, um den Schwankungen der freien Enthalpie in ihrer Umgebung zu widerstehen. Aus praktischer Sicht ist es aber dienlich, einen kritischen Übersättigungsgrad (S_c) anzusetzen, bei dem sich hinreichend schnell stabile Kristallisationskeime bilden, sodass diese sich zu anzureichern beginnen. Den Einfluss dieser Bedingung auf S erkennt man, wenn man Gleichung (4) so umformt, dass sie S in Abhängigkeit von \dot{N} ($= dN/dt$) ausdrückt [Gleichung (5)].

$$\ln S = \left[\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 \ln(A/\dot{N})} \right]^{1/2} \quad (5)$$

Diese Gleichung führt eine weitere notwendige Bedingung bezüglich des Übersättigungsgrads ein: Damit Akku-

mulation und Wachstum der Kristallisationskeime einsetzen können, sollte die Keimbildungsgeschwindigkeit gleich hoch oder höher sein als die Wiederauflösungsgeschwindigkeit der Partikel. Die kritische Übersättigung ist also dann erreicht, wenn in einer Lösung die Keimbildungsgeschwindigkeit so hoch ist, dass die Zahl an Kristallisationskeimen auch dann ansteigt, wenn sich kleine, instabile Keime wieder auflösen.

Das beschriebene thermodynamische Modell stößt aber an Grenzen, wenn es auf Nanokristalle angewendet wird, da es mit γ und ΔG_v zwei Parameter als konstant voraussetzt, die für Nanopartikel stark größenabhängig sind.^[10] Mit abnehmender Partikelgröße steigt das Verhältnis von Oberflächenatomen zu Atomen im Partikelinneren stark an. Daher sind insbesondere Kristalle mit wenigen Nanometern Größe bestrebt, ihre freie Oberflächenenergie durch Umstrukturierung der Oberfläche und/oder Änderungen der Kristallstruktur zu minimieren (durch Phasenübergang^[11] und Gitterkontraktion^[12]). Die Minimierung der freien Oberflächenenergie ist auch die maßgebliche Triebkraft für die Bildung von Metallclustern mit einer „magischen“ Atomzahl,^[13] die mit einer zusätzlichen Stabilisierung geschlossenschaliger Strukturen erklärt wird.^[13a,f] Molekulare Cluster haben überdies definierte Zusammensetzungen und Strukturen, sie sind stabil und können isoliert und charakterisiert werden. Für solche CdSe- und CdS-Cluster wurden homologe Reihen etabliert.^[14]

Über die Eigenschaften der Kristallkeime, die bei der Synthese von Nanokristallen entstehen, ist nur wenig bekannt, doch es scheint, dass sie anorganischen molekularen Clustern ähnlich sind. Peng und Mitarbeiter beobachteten bei der Synthese von CdSe-Nanokristallen bei unterschiedlichen Bedingungen wiederholt bestimmte Banden im UV/Vis-Absorptionsspektrum.^[6] Aufgrund der Ähnlichkeit mit den Absorptionsspektren molekularer CdSe-Cluster schlugen sie vor, dass die Kristallkeime solchen Clustern entsprechen könnten. Zhanpeisov und Mitarbeiter berechneten die Energien der Molekülorbitale für CdSe-Cluster mit verschiedenen Strukturen und verglichen die Resultate mit experimentell ermittelten Absorptionsbandenlagen.^[15]

2.1.2. *Synthesetechniken zur Trennung von Keimbildung und Wachstum; numerische Simulation der schlagartigen Keimbildung*

Homogene und heterogene Keimbildungsverfahren wurden eingesetzt, um monodisperse Nanokristalle in getrennten Keimbildungs- und Wachstumsphasen zu synthetisieren. Am deutlichsten wird dieses Prinzip am Beispiel der Methode des kristallisationskeimvermittelten Wachstums (seed-mediated growth), bei der der Keimbildungsschritt räumlich von der Wachstumsphase getrennt wird, indem zuvor erzeugte Nanokristalle als Kristallisationskeime zugegeben werden. Bei dieser Methode drängt das Wachstum an den zugesetzten Keimen die Entstehung weiterer Kristallisationskeime durch homogene Keimbildung zurück.^[16] Die zuvor gebildeten Kristallisationskeime werden zur Reaktionslösung gegeben, und die Monomere scheiden sich auf ihrer Oberfläche ab. In dieser Wachstumsphase wird die Monomerkonzentration niedrig gehalten, um eine homogene

Keimbildung zu vermeiden. Das Wachstum an bereits bestehenden Kristallisationskeimen kann noch in zwei Kategorien unterteilt werden: die Synthese homogener Partikel^[16a,c] und die Erzeugung heterogener Kern-Schale-Strukturen.^[16b,d] In einer Reihe von Veröffentlichungen wird die Feinabstimmung der Größe von Nanokristallen durch die Trennung von Keimbildungs- und Wachstumsphase mithilfe von kristallisationskeimvermitteltem Wachstum beschrieben.^[16c,d] Die Partikel, die als Kristallisationskeime zugesetzt werden, müssen aber einheitlich sein, wenn monodisperse Nanokristalle entstehen sollen.

Bei der Synthese monodisperser Nanokristalle durch homogene Keimbildung in organischen Lösungsmitteln unterscheidet man zwischen zwei Verfahren: der Heißeinjektion („hot injection“)^[17] und der Aufheizmethode („heating up method“).^[18] Die Heißeinjektionstechnik wurde von Bawendi und Mitarbeitern zur Synthese von Cadmiumchalkogenid-Nanokristallen eingeführt.^[12a] Bei dieser Vorgehensweise wird eine hohe Übersättigung herbeigeführt, indem ein Überschuss des Vorstufenmaterials schnell in eine heiße Tensidlösung injiziert wird. Dies resultiert in einer schlagartigen Keimbildung, um die überschüssige freie Enthalpie, die aus der Übersättigung folgt, abzubauen. Während des Keimbildungsschritts nimmt die Monomerkonzentration in der Lösung stark ab, und der Keimbildungsprozess wird langsamer. Die Heißeinjektionsmethode wurde verbreitet zur Synthese von Metallchalkogenid-,^[12a,17a] Übergangsmetall-^[17b] und Edelmetallnanokristallen^[17c] eingesetzt. Die Aufheizmethode ist ein diskontinuierlicher Prozess, bei dem Vorstufen, Reagentien und Lösungsmittel gemischt und anschließend auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden, um die zur Kristallisation führende Reaktion auszulösen. Dieses einfache Verfahren ist vorteilhaft für die Produktion im großen Maßstab, und die Größe der Nanopartikel ist oft ähnlich einheitlich wie bei Heißeinjektionsverfahren.^[18a,b]

Charakteristisch für die schlagartige Keimbildung ist, dass die Partikelzahl ab einem bestimmten Zeitpunkt nicht mehr anwächst und die Partikelkonzentration ein Maximum erreicht. Danach tritt das System in die Wachstumsphase ein, während der die Partikelzahl konstant bleibt oder sinkt. LaMers Modell besagt, dass das Ende der Keimbildungsphase durch den Rückgang der Monomerkonzentration bedingt wird. Folglich sollten bei einer experimentellen Überprüfung des Modells der schlagartigen Keimbildung die Partikelkonzentration und die Monomerkonzentration gleichzeitig erfasst werden.

Der zeitliche Verlauf der Partikel- und der Monomerkonzentration ist nicht ohne Weiteres zu ermitteln. Während im Fall der Aufheizmethode noch kein Mechanismus für die Bildung einheitlicher Nanopartikel etabliert wurde, gibt es für die Heißeinjektionstechnik einige Beiträge, die Informationen über den zeitlichen Konzentrationsverlauf von CdSe- und ZnS-Nanokristallen liefern.^[19] Diese Resultate wurden aus den optischen Eigenschaften von II-VI-Halbleiternanokristallen erhalten, in deren Absorptionsspektren eine Bande für die erste exzitonische Anregung auftritt, deren Lage den Größenquantisierungseffekt anzeigt^[20] und anhand der die Partikelkonzentration und die Größenverteilung abgeschätzt werden können. Die molaren Extinktionskoeffizienten der

Absorptionsbanden für die erste exzitonsche Anregung und ihre Abhängigkeit von der Partikelgröße wurden für Cadmiumchalkogenid-Halbleiternanokristalle experimentell ermittelt und als Vergleichswerte bei der Bestimmung der Partikelkonzentration verwendet.^[21]

Ähnliche Muster wurden in den Daten für die zeitliche Entwicklung der Partikelkonzentration beobachtet (Abbildung 2): Die Keimbildungsphase, während der die Partikelkonzentration schnell ansteigt, ist sehr kurz, sodass sie auf der Zeitskala des Experiments oft nicht wahrgenommen wird. Gegen Ende dieser Phase erreicht die Partikelkonzentration ein Maximum, bevor sie langsam abnimmt. Schließlich nähert sich die Konzentration einem bestimmten Endwert an. Diese Beobachtungen sind in Einklang mit den Erwartungen für getrennte Keimbildungs- und Wachstumsphasen. Anscheinend setzen beide Kristallisationsprozesse, Keimbildung und Wachstum, bei der Heißeinjektionsmethode in Phase II des LaMer-Diagramms ein (Abbildung 1).^[22]

Um zu verstehen, wie Keimbildung und Wachstum bei der Heißeinjektionsmethode getrennt werden, simulierten wir die homogene Keimbildung mit einem numerischen Verfahren, das demjenigen von De Smet et al.^[23] ähnlich ist. Mit Gleichung (4) wurde berechnet, wie viele Kristallisationskeime in jedem Zeitintervall Δt gebildet werden. Die Radien der neu entstandenen Kristallisationskeime hatten eine Normalverteilung mit einem Durchschnittswert r_0 und einer relativen Standardabweichung von 20 %. Diese neu gebildeten Partikel wurden in das gesamte Partikelensemble aufgenommen. Je nach Größe und Reaktionsbedingungen werden die einzelnen Partikel des Ensembles entweder wachsen oder sich auflösen. Wenn sich ein Partikel komplett in seine Monomere auflöst, wird es aus dem Ensemble gelöscht, und die Gesamtzahl an Partikeln verringert sich um eins. Die Monomerkonzentration in der Lösung wurde für jedes Zeitintervall berechnet, indem die Menge an Monomeren, die zu diesem Moment in Partikeln verbaut sind, von der gesamten Monomermenge subtrahiert wurde. Die Parameter in dieser Simulation wurden so gewählt, dass sie die Bedingungen bei der Synthese von CdSe-Nanokristallen wiedergeben. (Eine detaillierte Beschreibung der Simulation findet sich in Lit. [24].)

Abbildung 3a zeigt den simulierten zeitlichen Verlauf der Partikelkonzentration und des Übersättigungsgrads während der ersten Sekunden. Diese Simulation ging von einer starken Übersättigung ($S=100$) zu Beginn aus, und die Temperatur wurde konstant gehalten. In den ersten beiden Sekunden steigt die Partikelkonzentration, getrieben durch die starke Übersätti-

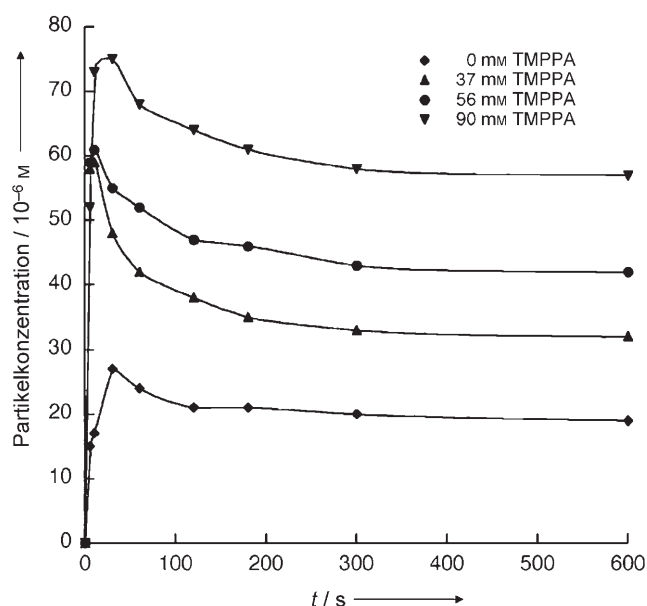


Abbildung 2. Experimentelle Partikelkonzentrationen für CdSe-Nanokristalle als Funktion der Zeit. Die CdSe-Nanokristalle wurden mit binären Ligandensystemen aus Oleinsäure (OLEA) und Bis(2,2,4-trimethylpentyl)phosphorsäure (TMPPA) synthetisiert. Die Reaktionslösungen enthielten: $[Cd] = [Se] = 20$ mM, $[OLEA] = 225$ mM, $[TMPPA]$ wurde zwischen 0 und 90 mM variiert. Die Daten sind Lit. [19d] entnommen.

gung, sehr schnell an. Die Wachstumsgeschwindigkeit dieser neu gebildeten Kristallisationskeime ist unter diesen Bedin-

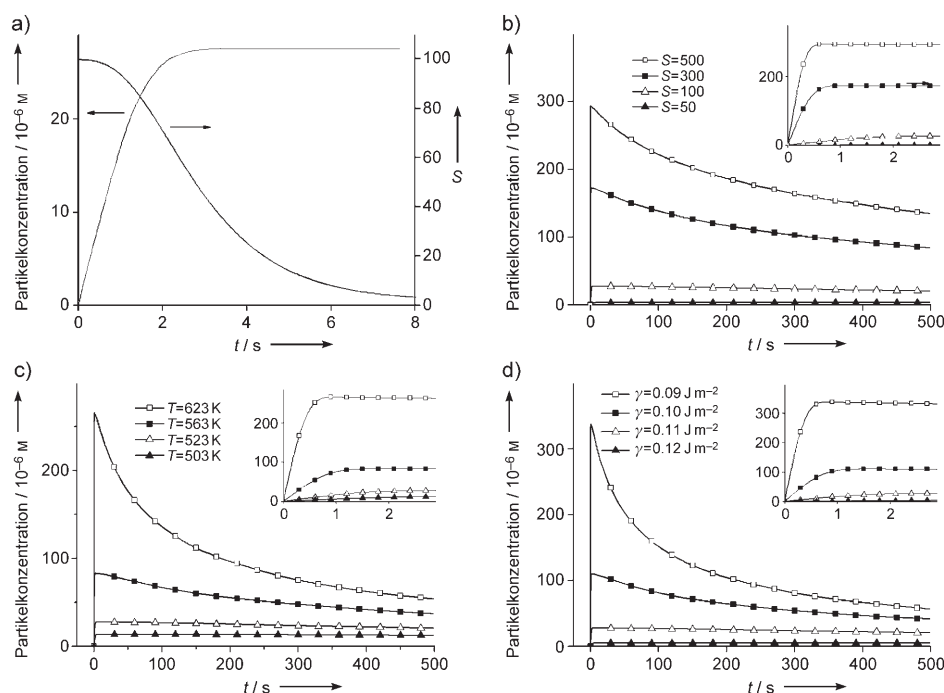


Abbildung 3. Die Resultate numerischer Simulationen für Keimbildung und Wachstum von Nanokristallen. a) Partikelkonzentration und Übersättigungsgrad als Funktion der Zeit. Simulationsparameter: $S=100$, $T=523$ K, $\gamma=0.11$ J m⁻², $A=10^7$ s⁻¹, $D=10^{-15}$ m² s⁻¹ und $\Delta t=10^{-2}$ s. b)–d) Der zeitliche Verlauf der Partikelkonzentration für unterschiedliche Übersättigungsgrade (b), Temperaturen (c) und freie Oberflächenenthalpien (d); die übrigen Simulationsparameter waren dieselben wie in (a). Die Einschübe in b)–d) zeigen den Verlauf während der ersten drei Sekunden.

gungen gleichfalls sehr hoch. Keimbildungs- und Wachstumsprozesse verbrauchen die Monomere schnell, sodass der Übersättigungsgrad der Lösung rasch abnimmt. Als Folge kommt die Keimbildung binnen der nächsten Sekunde effektiv zum Erliegen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Keimbildung, der Diffusion und des Wachstums waren in dieser Simulation willkürlich festgelegt, und doch erklären die Ergebnisse qualitativ, was bei der Heißeinjektion geschieht: Die schlagartige Erzeugung einer starken Übersättigung durch die Injektion der Vorstufen resultiert im schnellen Verbrauch der Monomere und dem folgenden raschen Abbruch der Keimbildung, die somit von der Wachstumsphase getrennt wird.

Gleichung (4) enthält drei Parameter, die experimentell variiert werden können: Übersättigungsgrad, Temperatur und freie Oberflächenenergie. Abbildung 3b zeigt die zeitliche Entwicklung der Partikelkonzentration für unterschiedliche Anfangsübersättigungen. Erhöht man die Übersättigung, so steigt die maximale Partikelkonzentration, und der Maximalwert wird außerdem schneller erreicht (Einschub in Abbildung 3b). Am Ende der Keimbildungsphase ist die Übersättigung zu gering, als dass alle Partikel weiter wachsen könnten. Partikel mit einem Radius unter r_c lösen sich daher auf, und die Partikelkonzentration sinkt langsam. Die Monomere, die bei der Auflösung der Partikel freigesetzt werden, diffundieren zu größeren Partikeln und scheiden sich auf diesen ab. (Dieser als Ostwald-Reifung bezeichnete Prozess wird im nächsten Abschnitt genauer betrachtet.) Während dieser Phase befindet sich das Partikelensemble in einem Pseudogleichgewichtszustand, wobei lediglich die Monomere von kleineren in größere Partikel überwechseln. Folglich bleibt der Übersättigungsgrad nahezu konstant niedrig, sodass während der Wachstumsphase keine weitere homogene Keimbildung stattfinden kann. Der zeitliche Verlauf der Partikelkonzentration wurde auch für unterschiedliche Temperaturen und freie Oberflächenenergien simuliert (Abbildung 3c bzw. 3d). Generell führen eine Temperatursteigerung und eine Abnahme der freien Oberflächenenergie zu ähnlichen Effekten wie die Erhöhung der Übersättigung. Diese berechneten Daten geben das in Abbildung 2 gezeigte experimentelle Ergebnis gut wieder, was für die Gültigkeit des vorgestellten theoretischen Modells spricht.

2.2. Wachstum

Im vorigen Abschnitt haben wir erwähnt, dass durch die Trennung von Keimbildung und Wachstum die Größenverteilung eines Partikelensembles gezielt eingestellt werden kann. Hier zeigen wir nun, dass die Wachstumsphase ohne weitere Keimbildung auftreten muss, um eine enge Größenverteilung zu erzielen.

Die ersten theoretischen Untersuchungen zur Verschmälerung der Größenverteilung während des Wachstumsprozesses gehen auf Reiss zurück.^[25] Bei seinem Modell des „Wachstums durch Diffusion“ hängt die Wachstumsgeschwindigkeit (dr/dt) sphärischer Partikel ausschließlich vom Fluss (J) der Monomere zu den Partikeln ab [Gl. (6)].

$$J = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{dr}{dt} \quad (6)$$

Ist der durchschnittliche Abstand zwischen den Partikeln groß genug, dann bleibt die Diffusionsschicht, die sich um jedes Partikel bildet, unverändert, und folglich können die wachsenden Partikel separat betrachtet werden. Jedes einzelne sphärische Partikel in einem homogenen Medium wird von einem kugelsymmetrischen Konzentrationsgradienten umgeben. Nach dem Fickschen Gesetz ist der Fluss J der Monomere, die durch eine Kugelschale um das Partikel diffundieren, durch Gleichung (7) gegeben. Darin ist D der Diffusionskoeffizient, C die Konzentration und $x(\geq r)$ der Abstand vom Partikelzentrum.

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad (7)$$

Nimmt man J als konstant für alle x -Werte an, so liefert die Integration von $C(x)$ über x von r bis $r + \delta$ die Gleichung (8).

$$J = 4\pi D \frac{r(r + \delta)}{\delta} [C(r + \delta) - C_s] \quad (8)$$

$C_s (= C(r))$ ist hier die Konzentration an der Partikeloberfläche. Für ausreichend große δ -Werte ($r \ll \delta$) gelangt man zur einfacheren Gleichung (9), in der C_{bulk} die Konzentration in der gesamten Lösung darstellt.

$$J = 4\pi r D (C_{\text{bulk}} - C_s) \quad (9)$$

Aus den Gleichungen (6) und (9) folgt schließlich Gleichung (10).

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V_m D}{r} (C_{\text{bulk}} - C_s) \quad (10)$$

Sind C_s und C_{bulk} für alle Partikel konstant, dann ist die Wachstumsgeschwindigkeit eines Partikels umgekehrt proportional zu dessen Radius. Intuitiv kann dieses Resultat folgendermaßen erklärt werden: Die Zahl an Monomeren, die zur Oberfläche eines Partikels diffundieren, steigt mit dem Quadrat seines Radius, wohingegen das Volumen eines Partikels aus den Monomeren mit der dritten Potenz des Radius zunimmt. Die Wachstumsgeschwindigkeit sinkt also, während der Partikelradius zunimmt. Dieses Resultat zeigt, dass die Varianz σ^2 der Radienverteilung für ein Ensemble sphärischer Partikel während der Wachstumsphase kleiner wird. Ausgehend von Gleichung (10) erhält man einen Ausdruck für σ^2 , in dem \bar{r} und $(1/\bar{r})$ die Mittelwerte von r bzw. $1/r$ sind [Gl. (11)].

$$\frac{d(\sigma^2)}{dt} = 2 V_m D (C_{\text{bulk}} - C_s) \left[1 - \bar{r} \left(\frac{1}{\bar{r}} \right) \right] \quad (11)$$

Da der arithmetische vom harmonischen Mittelwert abweicht, ist $(1/\bar{r})$ stets größer als $1/\bar{r}$. Für $C_{\text{bulk}} > C_s$ ist die rechte Seite von Gleichung (11) daher immer negativ, und die Varianz der Größenverteilung eines Partikelensembles nimmt unabhängig von der anfänglichen Größenverteilung immer

ab, solange alle Partikel wachsen und keine weitere Keimbildung stattfindet. Dieser Kontrollmechanismus der Größenverteilung wird oft als „Fokussieren“ bezeichnet.^[7]

Das Modell von Reiss ist jedoch zu stark vereinfacht, da es die Reaktionskinetik des Kristallwachstums und dessen Abhängigkeit von der Partikelgröße unberücksichtigt lässt. Infolgedessen fehlt in diesem Modell der zur „Fokussierung“ gegenläufige Effekt, denn während des Wachstumsprozesses laufen zwei entgegengesetzte Reaktionen ab: die Abscheidung und das Auflösen der Monomere [Gl. (12)].



M^s und M^c bezeichnen dabei Monomere in Lösung bzw. im Kristall und k_p und k_d die Geschwindigkeitskonstanten für die Abscheidung bzw. das Auflösen. Man geht davon aus, dass die Abscheidung eine Reaktion erster Ordnung bezüglich C_s ist^[4a] und dass die Auflösungsgeschwindigkeit nicht von C_s abhängt. Im Gleichgewicht gilt dann $k_p C_{s,eq} = k_d$, was nach Umformen zu Gleichung (13) für die Oberflächenkonzentration $C_{s,eq}$ führt.

$$C_{s,eq} = \frac{k_d}{k_p} \quad (13)$$

Das chemische Potential $\mu(r)$ eines sphärischen Kristalls mit dem Radius r unterscheidet sich vom chemischen Potential eines unendlichen Kristalls (μ°) durch die freie Oberflächenenergie der Fläche A [Gl. (14)].

$$\Delta\mu = \mu(r) - \mu^\circ = \gamma \frac{dA}{dn} \quad (14)$$

Mit $dA = 8\pi r dr$ und $dn = 4\pi r^2 dr/V_m$ ergibt sich daraus die Gibbs-Thomson-Beziehung [Gl. (15)].

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (15)$$

Um den Einfluss dieser Potentialdifferenz auf die Abscheidungs- und Auflösungsprozesse zu bestimmen, bietet sich die Theorie des aktivierten Komplexes an, die k_p und k_d gemäß Gleichung (16) bzw. (17) mit $\Delta\mu$ verknüpft.

$$k_p = k_p^\circ \exp\left[-\alpha \frac{\Delta\mu}{RT}\right] = k_p^\circ \exp\left[-\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right] \quad (16)$$

$$k_d = k_d^\circ \exp\left[(1-\alpha) \frac{\Delta\mu}{RT}\right] = k_d^\circ \exp\left[(1-\alpha) \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right] \quad (17)$$

α ist hier der Transferkoeffizient und k° die Geschwindigkeitskonstante für den unendlich ausgedehnten Kristall ($r = \infty$).^[26a] Die Gleichungen (16) und (17) liefern eine qualitative Aussage: Je kleiner der Radius wird, desto schwerer wachsen die Partikel und desto leichter lösen sie sich auf, da ihr chemisches Potential höher ist. Dieser Effekt wirkt dem „Fokussieren“ entgegen, das von einem schnelleren Wachstum kleiner Kristalle ausgeht. Um diesen Effekt im Modell von Reiss zu berücksichtigen, muss die Vorgabe, C_s sei für alle Partikel konstant, modifiziert werden. Die Monomerflüsse J_p und J_d in Richtung der Partikeloberfläche bei der Abscheidung bzw. dem Auflösen sind für ein Partikel mit dem Radius r mit den Gleichungen (18) und (19) auszudrücken.

$$J_p = 4\pi r^2 k_p^\circ C_s \exp\left[-\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right] \quad (18)$$

$$J_d = -4\pi r^2 k_d^\circ \exp\left[(1-\alpha) \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right] \quad (19)$$

Der Nettofluss J ist dann durch Gleichung (20) gegeben, und Gleichsetzen der Ausdrücke für J in den Gleichungen (9) und (20) liefert Gleichung (21) für C_s .

$$J = J_p + J_d = 4\pi r^2 k_p^\circ C_s \exp\left[-\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right] - 4\pi r^2 k_d^\circ \exp\left[(1-\alpha) \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right] \quad (20)$$

$$C_s = \frac{k_d^\circ r \exp\left[(1-\alpha) \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right] + D C_{\text{bulk}}}{k_p^\circ r \exp\left[-\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right] + D} \quad (21)$$

Setzt man dieses Ergebnis in die Gleichung (10) ein, so erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung (13) den Ausdruck in Gleichung (22). $C_{s,eq}^\circ$ ist darin die Oberflächenkonzentration des unendlich ausgedehnten Kristalls ($r \rightarrow \infty$) im Gleichgewicht. Der Übersättigungsgrad S ist definiert als $S = C_{\text{bulk}}/C_{s,eq}^\circ$. In vereinfachter Form lässt sich dieses Resultat als Gleichung (23) schreiben.^[26a]

$$\frac{dr}{dt} = V_m D C_{s,eq}^\circ \left[\frac{S - \exp\left[\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right]}{r + (D/k_p^\circ) \exp\left[\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right]} \right] \quad (22)$$

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - \exp(1/r^*)}{r^* + K \exp(\alpha/r^*)} \quad (23)$$

Die Variablen und Parameter in Gleichung (23) können auch in eine dimensionslose Form gebracht werden [Gleichungen (24)–(26)].

$$r^* = \frac{RT}{2\gamma V_m} r \quad (24)$$

$$\tau = \frac{R^2 T^2 D C_{s,eq}^\circ}{4\gamma^2 V_m} t \quad (25)$$

$$K = \frac{RT}{2\gamma V_m} \frac{D}{k_p^\circ} \quad (26)$$

Gleichung (23) ist eine modifizierte Version von Gleichung (10), in der sowohl der Massetransport als auch die Reaktionskinetik berücksichtigt werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Partikels wurde für verschiedene K - und S -Werte mit Gleichung (23) berechnet (Abbildung 4a bzw. 4b).

In dem einfachen Modell von Reiss resultiert der „Fokussiereffekt“ daraus, dass nur Massetransportprozesse berücksichtigt werden. Der entgegengesetzte Effekt stammt von einem kinetischen Prozess, der mit dem Gibbs-Thomson-Effekt zusammenhängt. Die Abbildungen 4a und 4b zeigen,

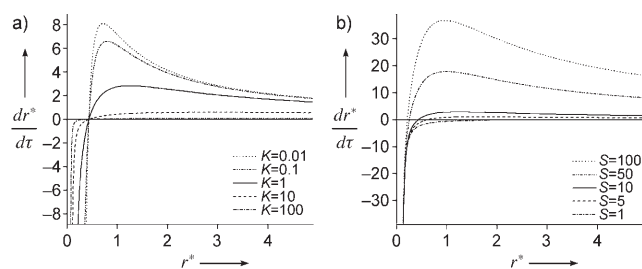


Abbildung 4. Die Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion des Radius für unterschiedliche K - (a) und S -Werte (b), berechnet mit Gleichung (23). $\alpha=0.5$; $S=10$ in (a), $K=1$ in (b).

wie die beiden Effekte beim Wachstum eines Partikels konkurrieren. Eine typische Kurve für die Wachstumsgeschwindigkeit bei kleinem K ($\ll 1$) und großem S ($\gg 1$) hat ein Maximum bei $r^*=r_{\text{max}}^*$. Für $r^*>r_{\text{max}}^*$ ist das chemische Potential des Kristalls nur wenig von der Größe abhängig, sodass Änderungen der Wachstumsgeschwindigkeit mit r^* hauptsächlich auf Massentransporteffekte zurückzuführen sind und nicht auf kinetische Effekte. Die Kurvensteigung ist in diesem Bereich daher negativ, und die Größenverteilung verengt sich („Fokussieren“). Für $0<r^*<r_{\text{max}}^*$ trifft man die umgekehrte Situation an. In diesem Bereich reagiert das chemische Potential des Kristalls hoch empfindlich auf Änderungen der Partikelgröße. Eine r^* -Abnahme verringert die Stabilität eines Partikels und beschleunigt dessen Auflösung. Dieser Effekt ist so stark, dass er die Nettowachstumsgeschwindigkeit beherrscht. Als Folge daraus ist die Wachstumsgeschwindigkeit für größere Partikel höher, und die Kurve hat eine positive Steigung („Defokussieren“). Für $r^*=r_{\text{null}}^*$ beträgt die Wachstumsgeschwindigkeit null, und Abscheidung und Auflösen erfolgen mit gleicher Geschwindigkeit. Aus den Gleichungen (23) und (24) erhält man den Wert für r_{null} [Gl. (27)].

$$r_{\text{null}} = \frac{2\gamma V_m}{RT r_{\text{null}}^*} = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (27)$$

Bemerkenswerterweise ist dieser Wert identisch mit r_c , der aus Gleichung (2) mithilfe des Keimbildungsmodells erhalten wird. Aus Abbildung 4 lassen sich die Faktoren ableiten, die den Verlauf der Größenverteilung bestimmen. In Gleichung (27) steht K für das Verhältnis der Geschwindigkeiten für Diffusion und Abscheidungsreaktion. Bei sehr kleinem K -Wert wird die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Diffusion bestimmt, also durch die Geschwindigkeit des Massentransfers (diffusionskontrolliertes Wachstum). Dieser Modus entspricht einem Wachstum nach dem Modell von Reiss: Je kleiner K wird, desto effizienter wird die Größenverteilung verengt. Ein sehr großer K -Wert bedeutet dagegen, dass die Wachstumsgeschwindigkeit hauptsächlich von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt. Unter diesen Voraussetzungen erfolgt ein reaktionskontrolliertes Wachstum mit abgeschwächtem „Fokussiereffekt“. Dieser Trend ist in Abbildung 4a gezeigt, wo für kleine K -Werte eine große negative Steigung resultiert. Eine Zunahme von S steigert gemäß Gleichung (23) immer die Wachstumsgeschwindigkeit. Der beschleunigende Beitrag von S zur Wachstumsge-

schwindigkeit wird aber um den Faktor $1/r^* + K \exp[a/r^*]$ abgeschwächt und ist darum für kleinere Partikel größer. Kurz gesagt, verstärken sowohl die Zunahme von S als auch die Verringerung von K den „Fokussiermechanismus“.

Es ist sehr schwer, die zeitliche Entwicklung der Größenverteilung für ein Partikelensemble zu ermitteln. Der Hauptgrund besteht darin, dass C_{bulk} nicht konstant ist, sondern sich mit der Partikelgröße ändert. Damit nicht genug, denn die Wachstumsgeschwindigkeiten hängen wiederum von C_{bulk} ab. Durch diesen Zusammenhang ist es außerordentlich schwierig, wenn nicht gar unmöglich, einen analytischen Ausdruck für den zeitlichen Verlauf der Partikelgrößenverteilung aus Gleichung (23) abzuleiten.

Talapin und Mitarbeiter gingen dieses Problem auf einem anderen Weg an. Sie verwendeten die Monte-Carlo-Methode zur numerischen Simulation der zeitlichen Entwicklung der Partikelgröße in einem Ensemble (Abbildung 5).^[26a] Die Autoren berechneten mit Gleichung (23) zunächst die Wachstumsgeschwindigkeit für ein einzelnes Partikel. Als ursprüngliche Größenverteilungen der Partikelensembles wurden Normalverteilungen mit unterschiedlichen relativen

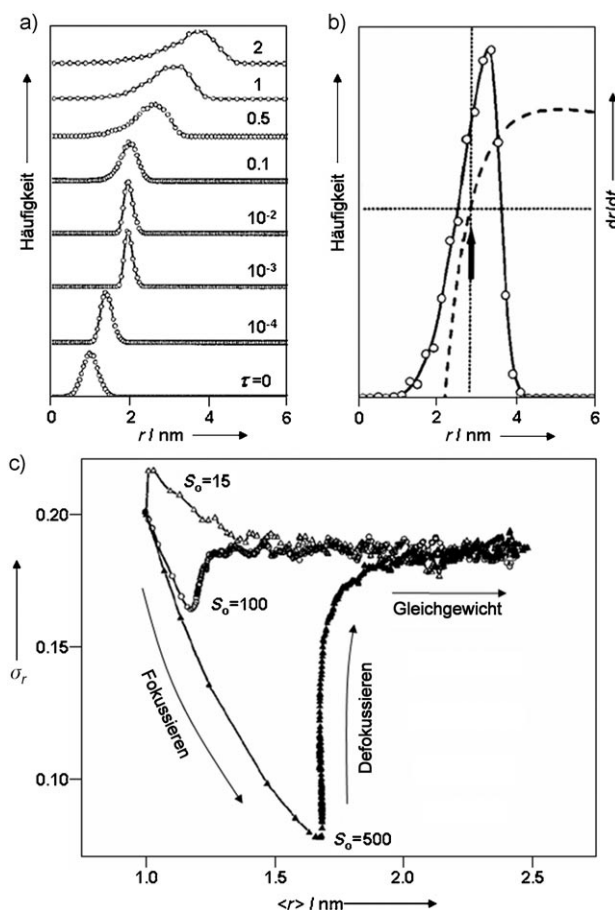


Abbildung 5. a) Der zeitliche Verlauf der Größenverteilung für ein Partikelensemble. b) Die Größenverteilung der Partikel (leere Kreise, durchgezogene Linie) und die Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion des Radius (gestrichelte Linie) in der fortgeschrittenen Reaktion. Der Pfeil zeigt r_{null} an. c) Auftragung der relativen Standardabweichung gegen den mittleren Radius für verschiedene Anfangsübersättigungen. Die Daten sind Lit. [26a] und [26b] entnommen.

Standardabweichungen um einen Mittelwert $r_0 = 1$ nm angenommen. Mit diesen Partikelensembles wurde der Wachstumsprozess für die Anfangsübersättigung S_0 gestartet. Abbildung 5a zeigt die zeitliche Entwicklung der Partikelgröße für das Ensemble. Die Ausgangslösung ist stark übersättigt, und das Wachstum erfolgt diffusionskontrolliert. In dieser Abbildung sind zwei Stadien des Wachstumsprozesses unterscheidbar. Zunächst steigt der mittlere Radius schnell ($0 < \tau < 10^{-2}$), und die Größenverteilung wird enger. In diesem ersten Stadium ist der Übersättigungsgrad so hoch, dass r_{null}^* deutlich unter dem mittleren Radius $\langle r^* \rangle$ liegt und folglich alle Partikel sich im „Fokussierbereich“ befinden. Im zweiten Stadium ($10^{-2} < \tau$) sinkt die Wachstumsgeschwindigkeit scharf ab, und es resultiert eine breitere Größenverteilung. Es liegt nur mehr eine geringe Übersättigung vor, weil das Monomer im ersten Stadium schnell verbraucht wurde. Der r_{null}^* Wert ist nun vergleichbar mit $\langle r^* \rangle$, und viele Partikel des Ensembles sind im „Defokussierbereich“ (Abbildung 5b). Abbildung 5c verbildlicht den Zusammenhang zwischen dem mittleren Radius und der relativen Standardabweichung der Größenverteilung für unterschiedliche Anfangsübersättigungen: Eine hohe Anfangsübersättigung sorgt dafür, dass das System auch bei einem großen mittleren Radius noch im „Fokussierstadium“ verbleibt, und hält die relative Standardabweichung am Ende dieses Stadiums gering. Abbildung 5c macht auch deutlich, dass das „Defokussierstadium“ für alle Anfangsübersättigungen zu einer ähnlichen relativen Standardabweichung im Gleichgewicht führt.

Während des „Defokussierens“ und im Gleichgewicht, wenn r_{null} nahe bei $\langle r^* \rangle$ liegt, findet Ostwald-Reifung statt. Bei diesem Prozess lösen sich kleinere Partikel unter Freisetzung von Monomeren auf, die von größeren Partikeln aufgenommen werden. (Dieser Prozess wurde im vorigen Abschnitt als Erklärung für die Abnahme der Partikelkonzentration in der Wachstumsphase angeführt.) Im Pseudogleichgewichtszustand eines Ostwald-Reifungsprozesses sind die Geschwindigkeiten für das Auflösen und die erneute Abscheidung der Monomere ausgeglichen, und der Übersättigungsgrad nimmt sehr langsam ab. Die Ostwald-Reifung führt generell zu einer größeren Standardabweichung und zu einer breiteren Partikelgrößenverteilung. Zugleich steigt die mittlere Partikelgröße des Ensembles. Die relative Standardabweichung (die Standardabweichung geteilt durch den Mittelwert) konvergiert daher auf einen bestimmten Wert hin, wenn sich das System dem Pseudogleichgewichtszustand nähert. Die Ergebnisse der Simulationen von Talapin und Mitarbeitern^[26a] weisen darauf hin, dass die relative Standardabweichung im Gleichgewicht nahezu unabhängig von der ursprünglichen Größenverteilung ist; eine hohe freie Oberflächenenergie führt dagegen zu geringeren Standardabweichungen.

Die bisher vorgestellten Modelle erklären den Verlauf der Größenverteilung während eines Wachstumsprozesses, bei dem keine weitere Keimbildung auftritt. Die theoretischen Untersuchungen^[4,25,26] und die Simulationen von Talapin und Mitarbeitern^[26] haben gezeigt, dass zwei Mechanismen steuernd auf die Größenverteilung einwirken: 1) Der „Fokussiermechanismus“, ein kinetisch getriebener Prozess, der die Varianz der Partikelgrößenverteilung während der Wachstumsphase verringert; er wirkt bei diffusionskontrolliertem

Wachstum und hohem Übersättigungsgrad. 2) Die Ostwald-Reifung, die bei geringer Übersättigung auftritt.

Im Pseudogleichgewichtszustand bleibt die relative Standardabweichung dabei nahezu unverändert, während die durchschnittliche Größe zunimmt. Dieses Modell hat einige schwerwiegende Einschränkungen, da die Kristallisation als ein reiner Übergang zwischen Festkörper und gelöstem Stoff betrachtet wird – die Vorgänge bei der Synthese von Nanokristallen sind aber durchaus komplizierter. Beispielsweise sind die Abscheidung und das Auflösen manchmal nicht reversibel.^[27] Gelegentlich sind auch die Vorstufen nicht mit den Monomeren identisch, sondern sie gehen der Kristallisation vorgelagerte Reaktionen ein.

Einen experimentellen Hinweis auf das „Fokussieren“ lieferten Alivisatos und Mitarbeiter. Sie beschrieben, dass die Größenverteilung von Halbleiternanokristallen stark vom Übersättigungsgrad abhängt.^[7] Bei der Synthese von CdSe-Nanopartikeln durch Heißeinjektion verfolgten sie die zeitliche Entwicklung der Größenverteilung mithilfe von Photolumineszenz(PL)-Spektroskopie. Sie beobachteten einen schnellen Anstieg der mittleren Partikelgröße und eine Verengung der Größenverteilung zu Anfang des Wachstumsprozesses. Später sank die Wachstumsgeschwindigkeit, und die Größenverteilung verbreiterte sich langsam. Die Injektion weiteren Monomers in dieser Phase hatte dieselben Auswirkungen wie zu Anfang des Experiments (Einschübe in Abbildungen 6a und 6b). Dieser Befund bestätigt, dass zwischen dem Übersättigungsgrad und dem „Fokussieren“ während des Wachstums eine Beziehung besteht, und er stützt den Mechanismus des „Fokussierens“.

Wir versuchten, die experimentellen Ergebnisse von Alivisatos und Mitarbeitern^[7] durch numerische Simulationen zu bestätigen. Zu diesem Zweck kombinierten wir das Modell der schlagartigen Keimbildung und das Wachstumsmodell in der Form von Gleichung (23), die zuvor getrennt betrachtet worden waren, um das Zusammenspiel dieser beiden Mechanismen bei der Bildung monodisperser Partikelensembles aufzuzeigen. Wir legten für dasselbe Modell, wie es im vorigen Abschnitt vorgestellt wurde, andere Parameter fest, die den experimentellen Resultaten gerecht werden sollten. Die zweite Injektion in einem späteren Stadium wurde durch eine Erhöhung der Gesamtmenge an Monomer um 24 % zu einem bestimmten Zeitpunkt simuliert. Abbildung 6a und 6b zeigen die gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment. Mit dieser Simulation konnten wir das „Fokussieren“ im frühesten Stadium eines Heißeinjektionsszenarios nachverfolgen. In Abbildung 6c sind die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Übersättigung für die ersten fünf Minuten dargestellt. Die Keimbildung ist schon nach einer Minute fast beendet, aber der Übersättigungsgrad bleibt noch eine weitere Minute hoch. Abbildung 6d belegt, dass sich die Größenverteilung genau während dieser zweiten Minute schnell verengt, denn in diesem Moment sind beide Bedingungen für ein Fokussieren erfüllt: keine weitere Keimbildung und ein hoher Übersättigungsgrad. Diese Situation kann aber nicht lange aufrechterhalten werden, denn die Übersättigung nimmt sehr schnell ab. Im Anschluss an das „Fokussierstadium“ tritt das System in die Ostwald-Reifung ein.

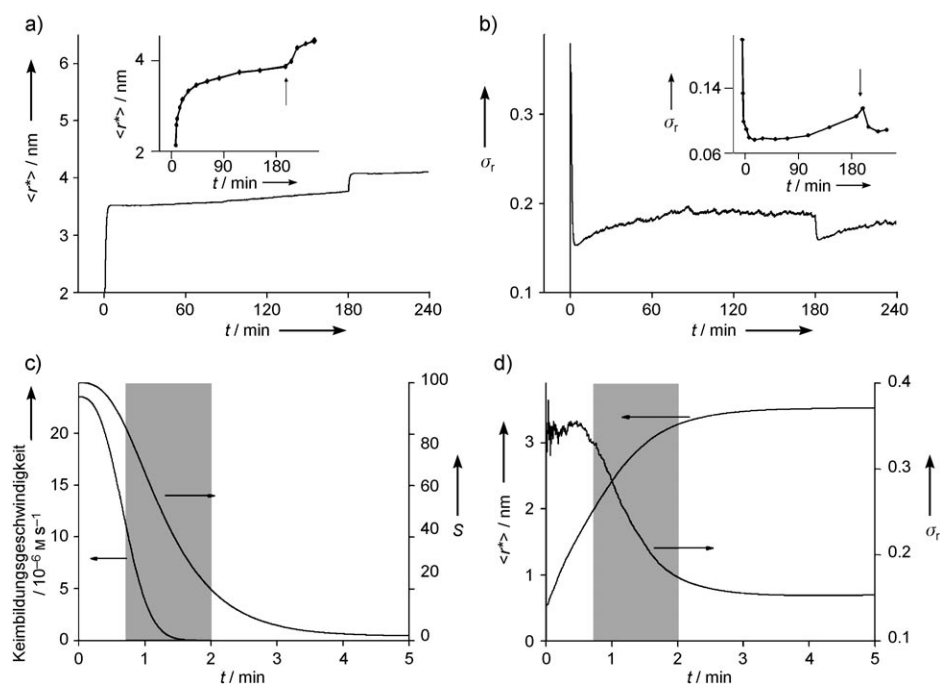


Abbildung 6. Ergebnisse von Simulationen zur CdSe-Nanokristallsynthese durch Heißeinjektion und die experimentellen Daten aus Lit. [7]. Die Werte für die Simulationsparameter sind mit denjenigen in Abbildung 3 a identisch, abgesehen von $A = 3.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $D = 3.7 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $\Delta t = 0.1 \text{ s}$. Die Gesamtmenge an Monomer wurde nach 180 Minuten um 24 % des Ausgangswerts erhöht. a) Der mittlere Radius $\langle r^* \rangle$ als Funktion der Zeit. Einschub: der experimentell beobachtete zeitliche Verlauf des mittleren Radius. b) Die relative Standardabweichung σ_r als Funktion der Zeit. Einschub: der experimentell beobachtete zeitliche Verlauf der relativen Standardabweichung. Die Pfeile in den Einschüben in (a) und (b) zeigen an, wann das zusätzliche Monomer injiziert wurde. c) Keimbildungsgeschwindigkeit und Übersättigungsgrad während der ersten fünf Minuten. d) Radius und relative Standardabweichung während der ersten fünf Minuten.

Die Resultate der Simulation in Abbildung 6 demonstrieren, wie die schlagartige Keimbildung und das anschließende „Fokussieren“ in Verbindung stehen. Aus dem vorigen Abschnitt wissen wir, dass der Hauptvorteil der schlagartigen Keimbildung darin besteht, dass die Keimbildungsphase so schnell wie möglich abgeschlossen wird. Aus Abbildung 6c wird deutlich, dass eine frühe Beendigung der Keimbildung das „Fokussierstadium“ verlängert (grau unterlegte Bereiche in Abbildung 6c und 6d). Hält die Keimbildung dagegen an, bis ein Großteil des Monomers verbraucht ist, so bleibt der Fokussierphase keine Zeit mehr. Für ein starkes „Fokussieren“ sollte das Zeitfenster zwischen dem Rückgang der Keimbildungsgeschwindigkeit und der Abnahme des Übersättigungsgrads möglichst groß sein, was experimentell durch eine schlagartige Keimbildung erreichbar ist. Die grundsätzlich gute Übereinstimmung zwischen Simulationen und Experimenten in Abbildung 6 spricht für die Gültigkeit des vorgestellten theoretischen Modells.

3. Chemische Synthese von Nanokristallen

Eine ganze Reihe von physikalischen und chemischen Methoden wurde zur Synthese von Nanokristallen eingesetzt. Physikalische Methoden wie Metallverdampfung, Kugelmahlverfahren und elektrolytische Abscheidung^[28] sind vor-

teilhaft für die Herstellung von hochreinen Nanomaterialien und leicht in der großtechnischen Produktion anwendbar. Die Herstellung monodisperser Nanopartikel einer bestimmten Größe auf diesem Wege ist dagegen sehr schwierig.

Bei den chemischen Methoden handelt es sich vor allem um kolloidchemische Verfahren in Lösung. Mit solchen Verfahren wurden in den vergangenen zehn Jahren einheitliche Nanopartikel in verschiedenen Größen und Formen synthetisiert. In den folgenden Abschnitten werden drei chemische Methoden vorgestellt: Reduktion,^[29,30] thermische Zersetzung^[31,32] und nichthydrolytische Sol-Gel-Prozesse.^[27a,b] Diese drei Methoden werden dahingehend klassifiziert, wie Keimbildung und Wachstum beim Kristallisationsprozess ablaufen.

3.1. Reduktion

Viele Reduktionen mit Natriumborhydrid, Wasserstoff oder Alkoholen als Reduktionsmitteln wurden zur Synthese von Metallnanopartikeln genutzt. Schon 1853 beschrieb Faraday die Präparation eines kolloidalen Goldsols (mit Nanopartikeln) durch Reduktion von HAuCl_4 mit Phosphor.^[33] Turkevich und Enustun synthetisierten eine stabile tiefrohe Dispersion aus einheitlichen, 13 nm großen Goldnanopartikeln mithilfe von Natriumcitrat, das zugleich reduzierend und stabilisierend wirkte.^[34] Die Reduktion von Metallsalzen mit Natriumborhydrid wurde zur Synthese vielfältiger Metallnanopartikel eingesetzt.

Inverse Micellen – tensidstabilisierte Mikroemulsionen von Wasser in Öl – dienten als „Nanoreaktoren“ zur Synthese verschiedener Nanopartikel. Klabunde und Mitarbeiter erhielten 1.8–4.4 nm große Cobaltnanopartikel durch Reduktion eines Cobaltsalzes mit NaBH_4 in inversen Micellen, die sie mithilfe von Didodecyltrimethylammoniumbromid erzeugten.^[30b] Pileni und Mitarbeiter nutzten ebenfalls inverse Micellen für die Synthese von Co-,^[29c] Cu-^[35] und Ag-Nanopartikeln^[36] durch Reduktion von Metallsalzen.^[37] Dieses Syntheseverfahren ist aber mit einigen Einschränkungen verbunden.^[38] Erstens werden in inversen Micellen oft nur unzureichend kristalline Nanopartikel gebildet, da die Reaktionen gewöhnlich bei niedriger Temperatur ausgeführt werden. Zweitens sind die Ausbeuten häufig sehr gering, und drittens entstehen zumeist polydisperse Nanopartikel.

Reduktionen in organischen Medien gehen gewöhnlich von löslichen Reduktionsmitteln wie Superhydrid (LiEt_3H) oder Alkoholen aus und eignen sich für die Synthese vielfältiger Metallnanopartikel. Bönemann und Mitarbeiter nutzten langkettige Tetraalkylammoniumsalze von Hydrotriorganoboraten, um Übergangsmetallnanopartikel zu er-

halten. Die Tetraalkylammoniumionen unterbinden dabei als Tensid ein Zusammenlagern der Metallpartikel.^[39] Die Gruppe um Murray (IBM, Watson Research Center) synthetisierte Cobaltanopartikel durch Reduktion eines Cobaltsalzes mit Superhydrid bei hoher Temperatur in einer organischen Phase in Gegenwart von Tensiden wie Oleinsäure und Trioctylphosphan (TOP).^[27c] Viele Metallnanopartikel, namentlich von Platinmetallen, wurden durch Reduktion von Metallsalzen mit hoch siedenden Alkoholen (wie Diolen und Ethylenglycol) erhalten; dieses Verfahren wird als Polyolprozess bezeichnet.^[40]

3.2. Thermische Zersetzung

Durch die thermische Zersetzung von Organometallverbindungen und Metall-Tensid-Komplexen in heißen Tensidlösungen wurden Nanopartikel aus verschiedenen Materialien erhalten (Abbildung 7). Synthesen in organischen Phasen ergaben in vielen Fällen hoch kristalline und monodisperse Nanopartikel, die in organischen Solventien leicht dispergiert werden können.

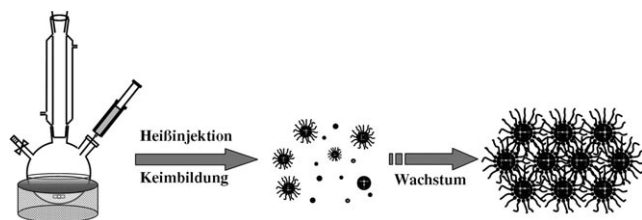


Abbildung 7. Vorgänge bei der Synthese monodisperser Nanopartikel durch die Heißinjektionsmethode (schematisch).

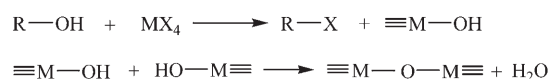
Bawendi und Mitarbeiter nutzten die thermische Zersetzung erstmals, um monodisperse Cadmiumchalkogenid-Nanokristalle herzustellen.^[12a] Die schnelle Injektion von Vorstufen wie Dimethylcadmium und Trioctylphosphanselenid in heiße koordinierende Lösungsmittel führte zu einer schlagartigen Keimbildung; anschließendes Wachstum durch Altern bei etwas niedrigerer Temperatur erzeugte CdSe-Nanokristalle. Durch Änderung der experimentellen Bedingungen konnte die Größe der Nanokristalle zwischen 1,2 und 12 nm eingestellt werden. Die so erhaltenen Nanokristalle ließen sich in organischen Lösungsmitteln dispergieren, und sie zeigten einen Größenquantisierungseffekt. Dieses bahnbrechende Verfahren wurde zur Synthese von Halbleiter-, Metall- und Metalloxid-Nanokristallen genutzt.

Heißinjektionsmethoden mit organischen Tensidlösungen ergeben bei schlagartiger Keimbildung oft Größenverteilungen mit $\sigma \approx 10\%$. Um monodisperse Nanopartikel (5% Abweichung) zu erhalten, ist ein aufwendiger Größenselektionsprozess erforderlich: Ein hydrophiles Lösungsmittel wird langsam einer Dispersion der Nanopartikel in einem unpolaren Solvens zugesetzt und löst eine Fällung aus. Wegen ihrer starken Van-der-Waals-Anziehung fallen die großen Nanopartikel dabei zuerst aus.

3.3. Nichthydrolytische Sol-Gel-Methoden

Sol-Gel-Prozesse zählen zu den populärsten Syntheseverfahren für oxidische Materialien. Gewöhnlich findet dabei eine Hydrolyse und Kondensation der Vorstufen in sauren oder basischen Wasser-Alkohol-Gemischen als Reaktionsmedien statt.^[41a] Dieses herkömmliche Sol-Gel-Verfahren lässt sich nicht direkt auf die Synthese von Nanokristallen in organischen Medien übertragen: Erstens ist die Sol-Gel-Synthese mit H_2O -Molekülen als Quelle für sauerstoffhaltige Anionen nicht auf die kolloidchemische Synthese bei Temperaturen über 200°C anwendbar. Zweitens ist es schwer, eine homogene Reaktionslösung zu erhalten, da die überaus polaren H_2O -Moleküle nicht in organischen Solventien löslich sind. Drittens reagieren die meisten Metallvorstufen zu schnell mit H_2O zu Oxidmaterialien, sodass das Nanokristallwachstum nicht gesteuert werden kann. Nichthydrolytische Sol-Gel-Prozesse bieten eine ausgezeichnete Alternative für die Bildung von Metalloxidnanokristallen.

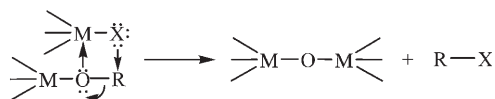
Vioux unterschied bei den nichthydrolytischen Sol-Gel-Reaktionen treffend zwischen nichthydrolytischen Hydroxylierungen und aprotischen Kondensationen – je nachdem, ob Hydroxygruppen entstehen oder nicht.^[41b] Die bekannteste Hydroxylierungsreaktion ist die thermische Zersetzung von Metallalkoxiden oder -carboxylaten. Bei diesem Prozess entstehen Hydroxygruppen, die an Metallkationen gebunden sind, sowie ein Alken als Beiprodukt. In einigen Beiträgen wurde die Synthese von Metalloxidnanokristallen durch thermische Zersetzung von Metallalkoxiden oder -carboxylaten als Vorstufen beschrieben, ein detaillierter Mechanismus wurde jedoch nicht angegeben. Die andere Hydroxylierungsroute zu Oxidnanokristallen verläuft über die Reaktion eines Metallhalogenids mit einem Alkohol. Eine Stabilisierung des kationischen α -Kohlenstoffzentrums durch elektronenschiebende Gruppen erleichtert diese Hydroxylierungsreaktion (Schema 1).



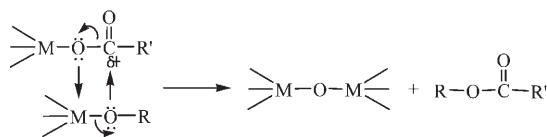
Schema 1.

Die beiden wichtigsten Syntheserouten für Nanokristalle durch aprotische Kondensation sind die Alkylhalogenid-Eliminierung und die Estereliminierung. Bei der Alkylhalogenid-Eliminierung entsteht durch Reaktion eines Metallhalogenids mit einem Metallalkoxid eine M-O-M-Verknüpfung, und ein Alkylhalogenid wird als Beiprodukt freigesetzt (Schema 2). Die Estereliminierung verläuft ähnlich: Die Reaktion eines Metallcarboxylats mit einem Metallalkoxid liefert einen Ester als Beiprodukt (Schema 3).

Da bei nichthydrolytischen Sol-Gel-Reaktionen eine μ -Oxo-Brücke zwischen zwei Metallkationen gebildet wird, eignen sich die Reaktionen hervorragend für die Synthese von Oxidnanokristallen mit stark Lewis-sauren, elektronenarmen Metallkationen wie Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} und Sn^{4+} . Solche aprotischen Kondensationen können zwar schon bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur bis 100°C) erfolgen,

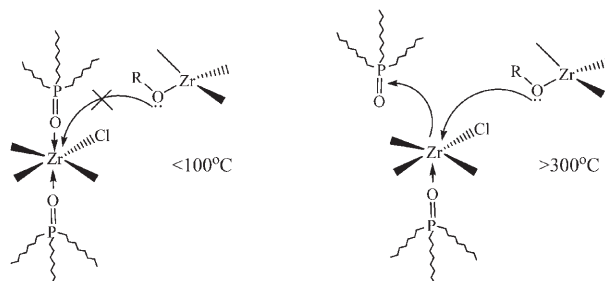


Schema 2.



Schema 3.

doch um in der Gegenwart der stark koordinierenden Tenside freie Koordinationsstellen an den Metallkationen zu erzeugen, die unerlässlich für die Bildung der Oxidbrücken sind, müssen in den nichthydrolytischen Sol-Gel-Reaktionen gewöhnlich hohe Temperaturen angewendet werden (200–300°C), damit die Koordination der Tenside an die Metallkationen reversibel wird (Schema 4).



Schema 4.

4. Monodisperse Metall- und Metalloxidnanokristalle

4.1. Übergangsmetall- und Übergangsmetalloxid-Nanokristalle

Übergangsmetalle und ihre Oxide zählen zu den faszinierendsten anorganischen Feststoffen, da sie eine große Bandbreite von Strukturen und Eigenschaften aufweisen. Insbesondere werden viele Übergangsmetalle als Katalysatoren für industrielle Prozesse genutzt. Übergangsmetalloxide sind auf zahlreichen wichtigen Technologiefeldern unverzichtbar: magnetische Ferrite, ferroelektrische Oxide (Bariumstrontiumtitanat (BST), Bleizirconattitanat (PZT)), Halbleiter ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), Ionenleiter (yttriumstabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ)), phosphoreszierende Materialien auf der Grundlage dotierter Oxide und Photokatalysatoren (TiO_2). In den folgenden Abschnitten stellen wir Beiträge zur Synthese monodisperser Übergangsmetall- und Übergangsmetalloxid-Nanokristalle nach verschiedenen kolloidchemischen Verfahren zusammen. Die kolloidchemische Synthese magnetischer Nanopartikel wurde erst kürzlich von Hyeon zusammengefasst.^[1e] Tabelle 1 gibt einen Überblick über Beiträge zur Synthese monodisperser Metall- und Metalloxidnanokristalle.

4.1.1. Cobalt-Nanokristalle

Bahnbrechende Arbeiten zur Herstellung magnetischer Materialien aus monodispersen Metallnanokristallen stammen aus der Arbeitsgruppe um Murray (IBM Watson Research Center).^[42] Die Autoren berichteten über die Synthese von Nanokristallen der Cobalt- ϵ -Phase durch Reduktion von Cobaltchlorid in Dioctylether bei 200°C in Gegenwart von Oleinsäure und einem Trialkylphosphan.^[27c] Die Partikelgröße ergab sich aus dem Raumbedarf des eingesetzten Alkylphosphans. Kurzkettige Alkylphosphane wie Tributylphosphan (TBP) führten zu einem schnelleren Wachstum und zu größeren Partikeln (7–11 nm), das sperrige Trioctylphosphan (TOP) ergab dagegen nur 2–6 nm große Partikel. Die gröbenselektive Ausfällung durch langsame Zugabe von Ethanol zu einer Dispersion verschieden großer Nanopartikel in Hexan lieferte Cobaltnanokristalle mit einer engen Partikelgrößenverteilung, deren einheitliche Größe dadurch belegt wurde, dass sie sich in zwei- und dreidimensionalen Übergittern anordnen ließen. Die ϵ -Cobalt-Nanokristalle gingen beim Erhitzen auf 300°C in die thermodynamisch stabile hexagonal-dichteste Packung (hcp) über. Auch die Gruppe um Alivisatos synthetisierte monodisperse ϵ -Cobalt-Nanopartikel. Sie nutzten die schnelle Pyrolyse von Dicobaltoctacarbonyl, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, in Gegenwart eines Gemischs der Tenside Oleinsäure, Laurinsäure und TOP,^[43] um 3–17 nm große Cobaltnanopartikel zu erhalten, deren Größe über die experimentellen Bedingungen (Verhältnis von Vorstufe und Tensid, Reaktionstemperatur und Injektionszeit) eingestellt werden konnte.

Cobaltnanokristalle mit anderen Kristallstrukturen wurden ebenfalls in der Arbeitsgruppe von Murray synthetisiert. Ein Polyolprozess lieferte durch Reduktion von Cobaltacetat bei hoher Temperatur hcp-Cobalt-Nanokristalle. In Gegenwart von Oleinsäure und TOP diente 1,2-Dodecandiol zugleich als Reduktions- und Lösungsmittel.^[42b] Die Partikelgröße wurde über die Konzentration und die eingesetzten Stabilisatoren eingestellt. Eine Verdoppelung der Konzentration von Oleinsäure und TOP ergab 3–6 nm große Nanokristalle, ein Wechsel von TOP zu TBP führte zu 10–13 nm großen Nanokristallen. Monodisperse Nanokristalle wurden durch gröbenselektive Fällung erhalten. Ein ähnliches Syntheseverfahren lieferte monodisperse Nanokristalle aus Nickel und Co-Ni-Legierungen. Durch thermische Zersetzung von Dicobaltoctacarbonyl in Gegenwart von Oleinsäure und TBP bei 200°C mit anschließender gröbenselektiver Fällung wurden auch monodisperse, mehrfach verzwilligte fcc-Cobalt-Nanokristalle hergestellt.

Pileni und Mitarbeiter beschrieben die Synthese vergleichsweise einheitlicher Cobaltnanokristalle durch Umsetzung einer micellaren Lösung von Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat (NaAOT) und Cobalt-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat ($\text{Co}(\text{AOT})_2$) mit Natriumborhydrid (NaBH_4), das in einer $\text{Na}(\text{AOT})$ -Lösung gelöst war.^[44] Dabei resultierten zunächst nur wenig kristalline Nanopartikel, doch nach Erhitzen auf 500°C war im Röntgendiffraktogramm das charakteristische Muster für fcc-Cobalt zu erkennen. Ein Größenselektionsschritt durch Extraktion der Nanopartikel aus einer Dispersion in einem Medium mit inversen Micellen

Tabelle 1: Synthese monodisperser Metall- und Metalloxidnanokristalle.^[a]

Material	Vorstufen/Reagentien	Tenside	Lösungsmittel	Methode ^[b]	Lit.
Co	CoCl ₂ /LiBEt ₃ H	OLEA, TOP	OE	R	[27c]
	Co(AOT) ₂ /NaBH ₄	NaAOT	H ₂ O, Isooctan	R	[44]
Fe	[Fe(CO) ₅]	OLEA	OE	T	[32a]
	[Fe{N(SiMe ₃) ₂ }] ₂	C ₁₆ NH ₂ , OLEA, HDAC	Mesitylen	T	[47]
FePt	[Fe(CO) ₅], [Pt(acac) ₃]/HDD	OLEA, OAm, HDD	OE	T, R	[2a]
	[Fe(CO) ₅], [Pt(acac) ₃]	OLEA, OAm	Dibenzylether	T	[49]
	[Fe(acac) ₃], [Pt(acac) ₃]/HDD	OLEA, OAm, HDD	OE	R	[50]
CoPt, CoPt ₃	[Co ₂ (CO) ₈], [Pt(acac) ₃]/HDD	ACA, C ₁₆ NH ₂ , HDD	PE, <i>o</i> -Dichlorbenzol	T, R	[51]
	[Co(CO) ₃ NO], [Pt(acac) ₃]/HDD	OLEA, OAm, HDD	OE	T, R	[52]
FeCoPt	[Fe(CO) ₅], [Pt(acac) ₃], [Co(acac) ₃]/HDD	OLEA, OAm, HDD	OE	T, R	[53]
γ-Fe ₂ O ₃	[Fe(Cup) ₃]	TOA		T	[55]
	[Fe(CO) ₅]/Trimethylamin- <i>N</i> -oxid	OLEA	OE	T	[32a]
	[Fe(CO) ₅]/Luft	OLEA	OE	T	[57]
	[Fe(acac) ₃]/HDD	OLEA, OAm, HDD	PE	R	[61]
	FeCl ₃ ·6 H ₂ O, FeCl ₃ ·4 H ₂ O	OLEA	ODE	T	[65]
	FeO(OH)	OLEA	ODE	T	[18c]
	FeCl ₃ ·6 H ₂ O, Na(OLEA) ₃	OLEA	ODE	T	[18a]
CoFe ₂ O ₄	[(η ⁵ -C ₅ H ₅)CoFe ₂ (CO) ₉]	OLEA	OE	T	[58]
	[Co(acac) ₃], [Fe(acac) ₃]/HDD	OLEA, OAm, HDD	PE	R	[62]
MnFe ₂ O ₄	[Mn ₂ (CO) ₁₀], [Fe(CO) ₅]	OLEA	OE	T	[59]
	[Mn(acac) ₃], [Fe(acac) ₃]/HDD	OLEA, OAm, HDD	PE	R	[62]
	[Mn(acac) ₃], [Fe(acac) ₃]/HDD	OLEA, OAm, HDD	Dibenzylether	R	[63]
TiO ₂	Ti(O ^{<i>i</i>} Pr) ₄ , Ti(O ^{<i>n</i>} Bu) ₄	Me ₄ NOH	H ₂ O, 2-Propanol	S	[68]
	TiCl ₄ , Ti(O ^{<i>i</i>} Pr) ₄	TOPO	Heptadecan	N	[27a]
BaTiO ₃	BaTi(O ₂ CC ₇ H ₁₅)[OCH(CH ₃) ₃]/H ₂ O ₂	OLEA	PE	S	[69]
ZrO ₂	Zr(O ^{<i>i</i>} Pr) ₄ , ZrCl ₄	TOPO		N	[27b]
HfO ₂ , Hf _x Zr _{1-x} O ₂	Hf[OCH(CH ₃) ₂] ₄ (CH ₃) ₂ CHOH, HfCl ₄	TOPO		N	[70]
Cu ₂ O	CuSO ₄ /Natriumascorbat	CTAB	H ₂ O	R	[73]
	[Cu(acac) ₂]	OAm		T	[74]
	Cu(Ac) ₂	TOA, OLEA		T	[75]
MnO	Mn(Ac) ₂	TOA, OLEA		T	[76]
	[Mn(acac) ₂]	OAm, H ₂ O		T	[77]
	[Mn ₂ (CO) ₁₀]	OAm, TOP		T	[32b]
	Mn(HCOO) ₂	OAm		T	[78]
Mn ₃ O ₄	[Fe(CO) ₅], Fe(Ac) ₂ , [Fe(acac) ₂], [Fe(acac) ₃]	TOA, OLEA	OE	T	[79]
FeO	Co(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O, C ₆ H ₁₃ OH		Octanol	T	[80]
Co ₃ O ₄	[Ni(acac) ₂]	OAm, TOP		T	[81]
Ni	[Sn(NMe ₂) ₂]/HCl	C ₁₆ NH ₂	Toluol	T	[83]
Sn	Sn(NMe ₂) ₂	PS- <i>co</i> -PVP	Diisopropylbenzol, THF	T	[16b]
In	InCp	PVP, TOPO	Anisol, Toluol	T	[84]
	InCp	PVP	THF	T	[16b]
In ₂ O ₃	[In(acac) ₃]	OAm		T	[18b]
	In(Ac) ₃ /Trimethylamin- <i>N</i> -oxid	OAm, OLEA	Hexadecan	T	[85]
Bi	Bi[N(SiMe ₃) ₂] ₃	PS- <i>co</i> -PVP	Diisopropylbenzol, THF	T	[16b]
Gd ₂ O ₃	Gd(Ac) ₃ · <i>x</i> H ₂ O	OAm, OLEA	ODE	T	[86]
Seltenerd-metalloxide	Ln ₂ O ₃ , ^[c] [Ln(BA) ₃ (H ₂ O) ₂],	OAm, OLEA		T	[87]
CeO ₂	[Ce(BA) ₄]	OAm		T	[87]
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ /PE	OAm, TOA		N	[88]

[a] Die verwendeten Abkürzungen sind in einem Anhang am Ende des Aufsatzes erklärt. [b] T = thermische Zersetzung; R = Reduktion; N = nicht-hydrolytischer Sol-Gel-Prozess; S = Sol-Gel-Prozess. [c] Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Y.

verringerte die durchschnittliche Partikelgröße von 6.4 auf 5.8 nm, und die Polydispersität nahm drastisch ab (von 21 auf 11 %). Aus den einheitlichen Nanokristallen wurde eine zweidimensionale hexagonale Anordnung aufgebaut.^[45]

4.1.2. Eisen-Nanokristalle

Unsere Arbeitsgruppe synthetisierte monodisperse Eisennanopartikel durch thermische Zersetzung eines Eisen-

Oleat-Komplexes, der aus Eisenpentacarbonyl und Oleinsäure bei ca. 100 °C erhalten wurde.^[32a] Partikel zwischen 4 und 20 nm Größe wurden gezielt unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gebildet (Verhältnis [Fe(CO)₅]/Oleinsäure). Die Eisennanopartikel waren oxidationsempfindlich und kaum kristallin. Majetich et al. erhielten recht einheitliche Eisennanopartikel auf zweierlei Weise durch die thermische Zersetzung von [Fe(CO)₅].^[46a] Die erste Methode beruhte auf einem heterogenen Keimbildungsmechanismus.

Platinnanocluster, die durch Polyolreduktion von Platin(II)-acetylacetonat zugänglich waren, dienten dabei als Kristallisationskeime für die wachsenden Eisennanopartikel. Die zweite Methode umfasste die homogene Keimbildung in einer übersättigten $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -Lösung, und in diesem Punkt ähnelt das Verfahren der von unserer Gruppe entwickelten Synthese. Eisennanopartikel mit durchschnittlich 5–20 nm Durchmesser wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und mit verschiedenen Syntheseprotokollen erhalten. Erst vor kurzem synthetisierten Sun und Mitarbeiter Eisennanopartikel mit einer schützenden Fe_3O_4 -Schale durch thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in Gegenwart von Oleylamin. Die kristalline Fe_3O_4 -Schale entstand anschließend durch die kontrollierte Oxidation mit Trimethylamin-*N*-oxid; sie erhöhte die chemische Stabilität und die Stabilität beim Dispergieren erheblich.^[46b] Chaudret et al. synthetisierten monodisperse, würfelförmige Eisennanokristalle mit 7 nm Größe durch die Reduktion von $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ mit H_2 bei 150 °C in Gegenwart von Hexadecylamin (HDA), Oleinsäure und Hexadecylammoniumchlorid.^[47]

4.1.3. Nanokristalle aus Fe- und Co-Legierungen

Monodisperse Eisen-Platin-Nanokristalle wurden von der Gruppe um Murray durch die Reduktion von $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ in einem Polyolprozess mit 1,2-Hexadecandiol und die thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in Gegenwart von Oleinsäure und Oleylamin erhalten.^[2a] Die Zusammensetzung der legierten Nanokristalle wurde über das molare Verhältnis der beiden Vorstufen vorgegeben. Die Partikelgröße konnte zwischen 3 und 10 nm variiert werden, indem weitere Vorstufen zu vorab synthetisierten, 3 nm großen Partikeln gegeben wurden, die als Kristallisationskeime wirkten. Beim langsamen Verdampfen des Solvens bildeten sich zwei- und dreidimensionale Übergitter. XRD-Messungen belegten für die so synthetisierten Nanopartikel eine fehlgeordnete kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur; beim Erhitzen auf 500 °C gingen sie in die tetragonal-flächenzentrierte Struktur über, die hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften interessant ist. Ein Schreib-Lese-Experiment zeigte, dass in einem wärmebehandelten 120 nm dicken Übergitter aus 4 nm großen $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$ -Nanopartikeln eine Magnetisierungsumkehr bei moderaten linearen Dichten möglich war. Shevchenko et al. züchteten aus FePt-Nanokristallen mikrometergroße Kolloidkristalle nach der Dreischichtentechnik: Ein schlechtes Lösungsmittel diffundierte durch eine Pufferschicht aus einer dritten Komponente, die die Nanokristalle merklich, wenn auch nur wenig löst, langsam in eine konzentrierte Dispersion der Nanokristalle.^[48a]

Sun et al. verwendeten Dibenzylether als Solvens sowie Oleinsäure und Oleylamin als Stabilisatoren bei der Eintopfsynthese relativ einheitlicher legierter Nanokristalle ausgehend von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$.^[49] Größe, Zusammensetzung und Form der PtFe-Nanokristalle wurden über Parameter wie das molare Verhältnis der Stabilisatoren zu den Metallvorstufen, die Aufheizgeschwindigkeit und die Temperatur bestimmt. Liu et al. synthetisierten monodisperse fcc-FePt-Nanopartikel mit durchschnittlich 3 nm Größe und einer Standardabweichung um 10 % in einem Polyolprozess

durch die gleichzeitige Reduktion von Eisen(II)-acetylacetonat $[\text{Fe}(\text{acac})_2]$ und $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ mit 1,2-Hexadecandiol.^[50] Unlängst beschrieben Varanda und Jafelicci die Synthese von 4 nm großen $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$ -Nanopartikeln aus einer Mischung von Eisen(III)- und Platinacetylacetonat nach einem modifizierten Polyolverfahren in siedendem 1,2-Hexadecandiol. 30-minütiges Erhitzen auf 550 °C überführte die selbstorganisierten FePt-Nanopartikel (fcc-Phase) in ferromagnetische Nanokristalle (fct-Phase) mit hoher Koerzitivität.^[48b] Vor kurzem fasste Sun die Synthese und Selbstorganisation sowie die Anwendungen monodisperser FePt-Nanopartikel zusammen.^[48c]

Weller und Mitarbeiter berichteten über die Synthese monodisperser, hoch kristalliner CoPt_3 -Nanokristalle aus molekularen Vorstufen in einem modifizierten Polyolprozess, bei dem die Größe durch eine genaue Abstimmung der Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit gesteuert werden konnte.^[51] Chen und Nikles synthetisierten Nanokristalle aus FePd- und CoPt-Legierungen nach einem ähnlichen Verfahren, wie es zur Herstellung von FePt-Nanokristallen genutzt wurde.^[52] Sie erhielten 7 nm große $\text{Co}_{48}\text{Pt}_{52}$ -Nanokristalle durch gleichzeitige Reduktion von $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ und thermische Zersetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_5(\text{NO})]$ in Gegenwart von Oleinsäure und Oleylamin. 11 nm große $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Nanokristalle waren auf ähnlichem Weg ausgehend von $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ zugänglich. Den Autoren gelang außerdem die Synthese von $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Pt}_{100-x-y}$ -Nanokristallen durch gleichzeitige Reduktion von Cobalt- und Platinacetylacetonat parallel zur thermischen Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in Gegenwart von Oleinsäure und Oleylamin.^[53] Park und Cheon stellten Nanokristalle aus festen Co-Pt-Lösungen und Produkte mit Co-Pt-Kern-Schale-Strukturen durch Redoxtransmetallierung her.^[54] CoPt_3 -Nanokristalle entstanden in heißem Toluol aus $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Pt}(\text{hfac})_2]$ (hfac = Hexafluoracetylacetonat). Die Reaktion von $[\text{Pt}(\text{hfac})_2]$ mit vorab gebildeten 6.33 nm großen Cobaltanopartikeln lieferte mäßig monodisperse Co-Pt-Nanokristalle von 6.27 nm Größe ($\sigma = 0.58$ nm); die Pt-Schale war 1.82 nm dick, und der Co-Kern maß 4.75 nm.^[54a] Cheon und Mitarbeiter wendeten diese Redoxtransmetallierung zur Synthese von Kern-Schale-Nanokristallen (Co@Au , Co@Pd , Co@Pt und Co@Cu) mit Partikelgrößen unter 10 nm an.^[54b]

4.1.4. Ferritnanokristalle

Nanokristalle aus magnetischen Oxiden, darunter die meisten wichtigen Ferrite, werden seit vielen Jahren untersucht, da sie unter anderem als Magnetspeicher und Ferrofluide angewendet werden. Allerdings gibt es nur wenige Berichte über die Synthese monodisperser magnetischer Oxidnanokristalle. Die Gruppe um Alivisatos beschrieb die Herstellung mäßig monodisperser $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanokristalle durch thermische Zersetzung eines Eisen-Kupferron-Komplexes (Kupferron (Cup) ist *N*-Nitrosophenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}^-$).^[55] Die Partikelgröße wurde über die Reaktionstemperatur oder die Konzentration des Komplexes gesteuert. Auch Mn_3O_4 - und Cu_2O -Nanokristalle waren ausgehend von den entsprechenden Kupferronkomplexen zugänglich.

Unsere Gruppe berichtete über die direkte Synthese monodisperser und hoch kristalliner Eisenferritnanokristalle ohne Größenselektionsschritt (Abbildung 8).^[32a] Die mono-

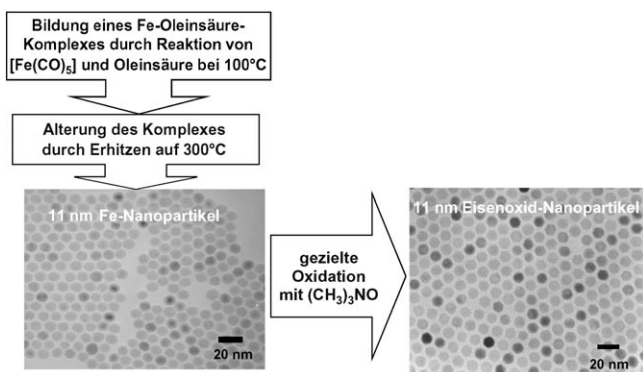


Abbildung 8. Direkte Synthese monodisperser, hoch kristalliner Eisenferrit-Nanokristalle ohne weiteren Größenselektionsschritt.^[32a]

dispersen Eisenferritnanokristalle wurden durch thermische Zersetzung eines Eisen-Oleat-Komplexes, der aus $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und Oleinsäure bei 100°C gebildet worden war, und anschließende milde chemische Oxidation mit Trimethylamin-*N*-oxid erhalten. Diese Synthese ergibt zunächst zwar monodisperse, aber nur wenig kristalline Eisennanopartikel, die weitere Oxidation führte dann aber zu den gewünschten Eisenferritnanokristallen. Die Partikelgröße konnte über das molare Verhältnis von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und Oleinsäure eingestellt werden: Monodisperse Ferritnanokristalle von 4, 8 und 11 nm Größe wurden für $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ /Oleinsäure-Verhältnisse von 1:1, 1:2 bzw. 1:3 erhalten. Entsprechende 13 nm große Ferritnanokristalle waren auch direkt durch die oxidative thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in Gegenwart von Oleinsäure und Trimethylamin-*N*-oxid zugänglich. Kürzlich nutzten Masuda und Mitarbeiter eine hexagonale zweidimensionale Anordnung aus monodispersen, 13 nm großen Magnetitnanokristallen als Templat zur Herstellung von hoch geordnetem anodischem Aluminiumoxid mit Porenabständen von nur 13 nm und einer Porengröße unter 10 nm. Dies sind die kleinsten Werte, die bislang für dieses Material beschrieben wurden.^[56] Woo et al. synthetisierten magnetische Eisenoxidnanokristalle (Maghämite oder Magnetit) einheitlicher Größe (einstellbar von 5 bis 11 nm) durch die thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in Gegenwart von Sauerstoff oder durch anschließendes Erhitzen unter Luftzufuhr.^[57]

Unsere Gruppe stellte monodisperse Nanokristalle aus verschiedenen Ferriten her; wir nutzten dazu ein ähnliches Verfahren, das auf der kontrollierten thermischen Zersetzung eines Metall-Tensid-Komplexes mit anschließender milder chemischer Oxidation beruhte. Beispielsweise wurden ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoFe}_2(\text{CO})_9]$ als einziger molekularer Vorstufe Cobaltferrit (CoFe_2O_4)-Nanokristalle erhalten.^[58] Wir synthetisierten auch hoch kristalline und monodisperse Manganferrit (MnFe_2O_4)-Nanokristalle durch thermische Zersetzung von Metall-Tensid-Komplexen, die aus $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ und Oleinsäure gebildet worden waren, und nachfolgende milde chemische Oxidation.^[59] Über

die experimentellen Parameter waren Partikelgrößen zwischen 5 und 13 nm einstellbar.

Markovich et al. synthetisierten Magnetit (Fe_3O_4)-Nanokristalle durch ein Standardverfahren per Fällung aus wässriger Lösung. Dazu wurde Ammoniumhydroxid mit einer wässrigen Lösung von FeCl_3 und FeCl_2 (im molaren Verhältnis 2:1) gemischt.^[60] Nach einigen größenselektiven Fällungsschritten wurden monodisperse Nanokristalle erhalten.

Sun und Zeng stellten monodisperse Eisenferritnanokristalle bei hoher Temperatur in Lösung aus Eisenacetylacetonat und 1,2-Hexadecandiol in Gegenwart von Oleinsäure und Oleylamin her.^[61] Ein ähnlicher Ansatz – die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ und $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ oder $[\text{Mn}(\text{acac})_2]$ mit 1,2-Hexadecandiol bei hoher Temperatur – führte Sun et al. zu monodispersen CoFe_2O_4 - bzw. MnFe_2O_4 -Nanokristallen.^[62] Der Partikeldurchmesser wurde über die Reaktionsbedingungen oder durch Zusatz von Kristallisationskeimen zwischen 3 und 20 nm variiert. Die hydrophoben Nanokristalle wandelten sich in hydrophile, in Wasser dispergierbare Nanokristalle um, wenn sie mit bipolaren Tensiden gemischt wurden. Sun et al. stellten auf ähnliche Weise die Partikelgröße von MnFe_2O_4 -Nanokristallen ein, indem sie die Konzentration der Vorstufe variierten; so gelang ihnen die Synthese würfelförmiger MnFe_2O_4 -Nanokristalle einheitlicher Größe, indem sie der Reaktionsmischung eine bestimmte Menge an Stabilisator zusetzten.^[63] Die Gruppe von Zhang erhielt monodisperse Nanokristalle aus Cobaltferrit-Spinell durch die Kombination einer nichthydrolytischen Reaktion mit dem Wachstum an Kristallisationskeimen.^[64] Je nachdem, wie schnell die Nanokristalle wuchsen, wurden sphärische oder würfelförmige Strukturen gebildet.

Unserer Gruppe gelang es durch Verwendung monodisperser Nanopartikel als Kristallisationskeime, magnetische Eisenoxidnanokristalle zu erhalten, deren Durchmesser nanometergenau vorgegeben werden konnte.^[16c] Monodisperse Eisennanopartikel (6, 7, 9, 10, 12, 13 oder 15 nm) entstanden durch Erhitzen von 4, 8 oder 11 nm großen Eisennanopartikeln in Lösungen von Eisen-Oleat-Komplexen (1.5, 3.0 oder 4.5 mmol). Die Produkte wurden durch Luft leicht in Eisenoxidnanopartikel umgewandelt (Abbildung 9).

Wir haben monodisperse Magnetitnanokristalle in großen Mengen aus billigen und nichttoxischen Eisensalzen hergestellt (Abbildung 10).^[18a] Zum Beispiel wurde der als Vorstufe eingesetzte Eisen-Oleat-Komplex aus Eisenchloridhydrat und Natriumoleat hergestellt, wobei auf teure und toxische Organometallverbindungen wie $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ verzichtet werden konnte. Zur Bildung der Nanokristalle wurde der Eisen-Oleat-Komplex in einem hoch siedenden Solvens langsam auf ca. 300°C erhitzt. Das TEM-Bild in Abbildung 10 zeigt die 12 nm großen Magnetitnanokristalle, die in Mengen von 40 Gramm erhalten wurden. Dabei konnte die Partikelgröße der Eisenoxidnanokristalle durch den Einsatz von Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Siedepunkten beeinflusst werden. 5, 9, 12, 16 und 22 nm große Eisenoxidnanokristalle resultierten aus Synthesen in 1-Hexadecen (Sdp. 274°C), Diäthyläther (Sdp. 287°C), 1-Octadecen (Sdp. 317°C), 1-Eicosen (Sdp. 330°C) bzw. Trioctylamin (Sdp. 365°C). Das Verfahren ist allgemein anwendbar für die Herstellung von Übergangsmetalloxid-Nanokristallen (z. B. MnO , CoO und ZnO).

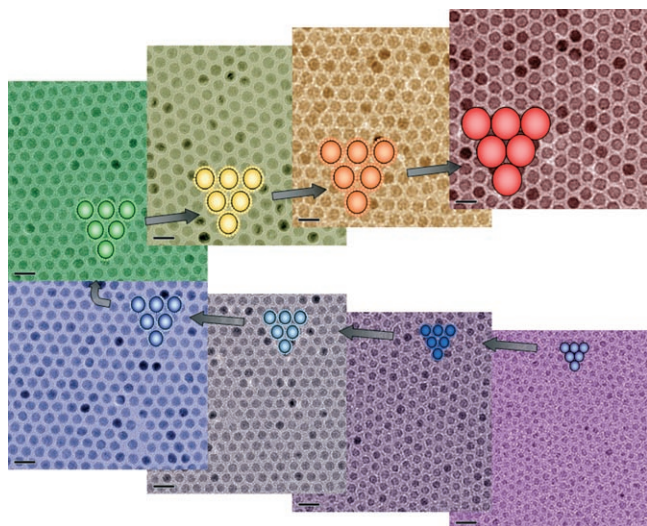


Abbildung 9. TEM-Bilder von Eisenoxidnanopartikeln mit 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 und 13 nm Durchmesser (im Uhrzeigersinn, unten rechts mit 6 nm beginnend; die Skalierung entspricht 20 nm). Der Durchmesser ist nanometergenau einstellbar.^[16c]

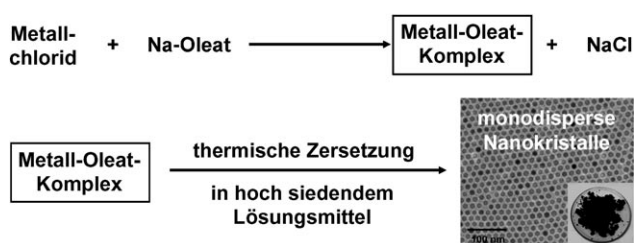


Abbildung 10. Synthese monodisperser Nanokristalle in großem Maßstab. Die Metalloleat-Vorstufen werden aus den Metallchloriden und Natriumoleat erhalten und in hoch siedenden Lösungsmitteln unter Bildung von monodispersen Nanokristallen zersetzt.^[18a] Das TEM-Bild zeigt 12 nm große Magnetitnanokristalle, die im 40-g-Maßstab synthetisiert wurden.

Colvin et al. beschrieben die Synthese von Magnetitnanokristallen (6–30 nm) mit enger Größenverteilung ($\sigma_r = 5\text{--}10\%$) durch thermische Zersetzung eines Eisen-Oleat-Komplexes, der in situ aus $\text{FeO}(\text{OH})$ und Oleinsäure in 1-Octadecen erzeugt wurde.^[18c] Auch die Gruppe um Peng erhielt auf ganz ähnlichem Wege monodisperse Magnetitnanokristalle.^[65] Sie bildeten den Eisen-Oleat-Komplex durch Umsetzung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit Oleinsäure und anschließende Neutralisation des entstehenden HCl. Der Komplex wurde in 1-Octadecen gelöst und bei 300°C zu monodispersen Magnetitnanokristallen zersetzt. Cr_2O_3 -, MnO -, Co_3O_4 - und NiO -Nanokristalle mit einheitlicher Größe wurden analog durch Pyrolyse der entsprechenden Übergangsmetalloleat-Komplexe erhalten.

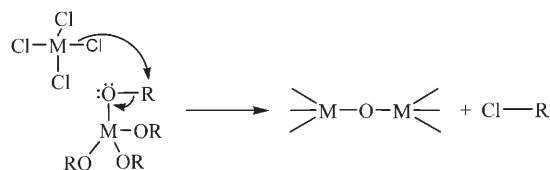
4.1.5. TiO_2 -, ZrO_2 -, HfO_2 - und ZnO -Nanokristalle

Titandioxid (TiO_2) ist ein n-Halbleiter mit großer indirekter Bandlücke (3.2 eV), der als Material in farbstoffsen-

sibilisierten Solarzellen (dye-sensitized solar cells, DSSCs), Photokatalysatoren und photochromen Funktionseinheiten eingesetzt worden ist.^[66] TiO_2 -Nanokristalle wurden auf verschiedene Weise synthetisiert, unter anderem durch Reaktionen in inversen Micellen, durch Polyolreaktionen sowie mit sonochemischen und Sol-Gel-Verfahren.^[67] Um TiO_2 -Nanokristalle einheitlicher Größe zu erhalten, muss die hohe Reaktivität von Vorstufen wie Titan(IV)-chlorid (TiCl_4) und Titan(IV)-alkoxiden ($\text{Ti}(\text{OR})_4$) sorgfältig kontrolliert werden. Chemseddine und Moritz synthetisierten einheitliche Nanokristalle aus Anatas (einer TiO_2 -Modifikation) mit verschiedenen Größen und Formen durch die Hydrolyse und Polykondensation von Titanalkoxiden wie Titan(IV)-isopropoxid ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) und -butoxid ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid (Me_4NOH),^[68] das nicht nur als Base die Reaktion katalysierte, sondern auch ein organisches Kation bereitstellte, das die Anatas-Nanokristalle stabilisierte. Größe und Form der Nanokristalle wurden über das Konzentrationsverhältnis von Titanalkoxid und Me_4NOH , die Reaktionstemperatur und den Druck gesteuert. Ein Nachteil dieser Synthesemethode ist die geringe Ausbeute, da bei niedrigen Konzentrationen gearbeitet wird.

O'Brien et al. synthetisierten Bariumtitanat(BTO)-Nanokristalle einheitlicher Größe aus Bariumtitan(ethylhexano)isopropoxid ($\text{BaTi}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_5$) und Wasserstoffperoxid bei 100°C in Diphenylether und Oleinsäure,^[69] je nach molarem Verhältnis von Vorstufen und Oleinsäure wurden zwischen 6 und 12 nm große Partikel erhalten.

Nichthydrolytische Sol-Gel-Prozesse wurden kürzlich zur Synthese von Übergangsmetalloxid-Nanokristallen genutzt. Im Unterschied zu Sol-Gel-Methoden, die auf der Hydrolyse von Metallvorstufen und einer anschließenden Kondensation in einem wasserhaltigen Alkohol beruhen, läuft bei nicht-hydrolytischen Sol-Gel-Reaktionen eine Reaktion zwischen den Metallvorstufen im organischen Medium ab (Schema 5).^[41b] Colvin et al. berichteten über die Synthese von Ti-



Schema 5.

tandioxidnanokristallen durch eine nichthydrolytische Sol-Gel-Reaktion von Titan(IV)-chlorid und Titan(IV)-isopropoxid unter Freisetzung von Isopropylchlorid (Alkylhalogenid-Eliminierung).^[27a] Bei dieser Synthese wurde Trioctylphosphinoxid (TOPO) als koordinationsfähiger Ligand für die Titandioxidnanokristalle zugesetzt. Ungeachtet der Polydispersität der so hergestellten Nanokristalle belegen diese Versuche die prinzipielle Eignung der nichthydrolytischen Sol-Gel-Reaktion zur wasserfreien Synthese von Metall-oxidnanokristallen.

Unsere Arbeitsgruppe erhielt mit einem ähnlichen Verfahren ZrO_2 -Nanokristalle einheitlicher Größe.^[27b] Eine

nichthydrolytische Sol-Gel-Reaktion von Zirkonium(IV)-isopropoxid ($\text{Zr}(\text{O}i\text{Pr})_4$) mit Zirkonium(IV)-chlorid (ZrCl_4) ergab bei 340°C monodisperse, 4 nm große Nanokristalle aus tetragonalem Zirkoniumdioxid (Abbildung 11). Etwas klei-

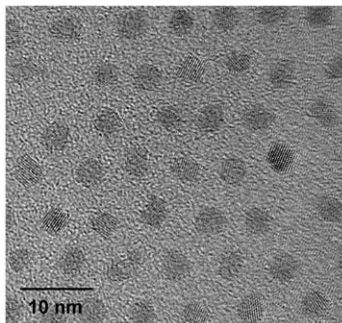
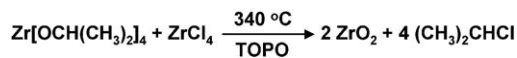
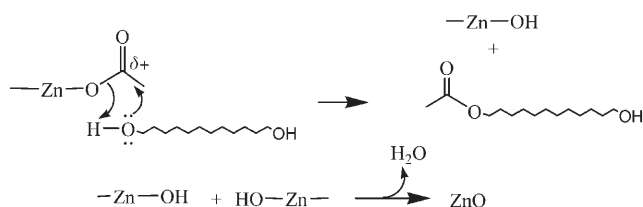


Abbildung 11. Monodisperse Nanokristalle aus tetragonalem Zirkoniumdioxid mit 4 nm Partikeldurchmesser.^[27b]

nere Nanokristalle mit einer durchschnittlichen Größe von 2.9 nm entstanden als Produkte, wenn Zirkonium(IV)-bromid (ZrBr_4) anstelle von Zirkonium(IV)-chlorid eingesetzt wurde. Unter optimierten Bedingungen lieferte die Synthese 5 g Nanokristalle aus 20 mmol (7.8 g) Zirkonium(IV)-isopropoxid und 25 mmol (5.83 g) Zirkonium(IV)-chlorid. Brus et al. übertrugen diese Synthesestrategie auf einheitliche HfO_2 - und $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Nanokristalle.^[70] Auch ZnO-Nanokristalle wurden durch nichthydrolytische Sol-Gel-Verfahren synthetisiert. Bei der Estereliminierung mit Zinkacetat und einem Alkohol greift ein Elektronenpaar des Alkohol-Sauerstoffatoms das elektronenarme Carbonyl-Kohlenstoffatom des Acetats an (Schema 6).^[71]



Schema 6.

Kahn, Chaudret und Mitarbeiter synthetisierten monodisperse, 3.5 nm große ZnO-Nanokristalle durch langsame Hydrolyse von Dicyclohexylzink (ZnCy_2) in einer THF-Lösung mit einem Äquivalent eines langkettigen Alkylamins und einem halben Äquivalent einer langkettigen Alkansäure an der Luft. Die Nanopartikel ordneten sich spontan zu zwei- und dreidimensionalen Übergittern an, was für ihre einheitliche Größe spricht.^[72]

4.1.6. Cu- und Cu_2O -Nanokristalle

Gou und Murphy beschrieben die Herstellung monodisperser würfelförmiger Cu_2O -Nanopartikel durch die Reduk-

tion von CuSO_4 mit Natriumascorbat in Gegenwart von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB).^[73] Die Konzentration dieses Tensids bestimmte die durchschnittliche Kantenlänge der Würfel (200–450 nm). Eine TEM-Untersuchung zeigte, dass die Nanowürfel aus kleinen Nanopartikeln aufgebaut waren, die hohl zu sein schienen. Unsere Gruppe synthetisierte einheitliche Kupfernanoartikel mit 15 nm Durchmesser durch thermische Zersetzung von Kupfer(II)-acetylacetonat [$\text{Cu}(\text{acac})_2$] in Oleylamin.^[74] Eine nachfolgende Luftoxidation ergab Cu-Nanopartikel mit einer Cu_2O -Schale. Diese Nanopartikel katalysierten die Ullmann-Aminierung mit zahlreichen Arylchloriden, während kommerzielle Kupfermikropartikel nur die teureren Arylbromide umsetzen. Unlängst erhielten O'Brien et al. monodisperse Cu_2O -Nanokristalle durch thermische Zersetzung von Kupfer(I)-acetat ($\text{Cu}(\text{Ac})$) in einer Lösung von Trioctylamin und Oleinsäure.^[75] Die Größe der Cu_2O -Nanokristalle konnte über das molare Verhältnis von Oleinsäure und Kupferacetat gezielt zwischen 3.6 und 10.7 nm Durchmesser eingestellt werden.

4.1.7. Manganoxidnanokristalle

Yin und O'Brien synthetisierten monodisperse, 7 nm große MnO-Nanokristalle durch die thermische Zersetzung von Manganacetat in Gegenwart von Oleinsäure bei 320°C .^[76] Nach einstündigem Erhitzen auf 320°C lieferte 5-, 10-, 30- oder 60-minütiges Altern bei 100°C MnO-Nanokristalle mit durchschnittlich 12, 14, 18 bzw. 20 nm Durchmesser. Die Gruppe von Park isolierte monodisperse, 10 nm große Mn_3O_4 -Nanokristalle nach neunstündiger thermischer Zersetzung von Manganacetat in Oleylamin bei 180°C unter einer Argonatmosphäre.^[77] Die Partikelgröße ließ sich leicht durch Änderung der Reaktionstemperatur variieren: Bei 150°C entstanden 6 nm große Nanokristalle, bei 250°C waren es 15 nm große Nanokristalle. Würfelförmige MnO-Nanokristalle wurden erhalten, wenn 10 Äquivalente Wasser einer Suspension von Manganacetat in Oleylamin (molares Verhältnis 1:24) zugesetzt wurden. Bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen wurden MnO-Nanokristalle mit 11 nm (220°C , 9 h), 17 nm (220°C , 3 h; dann 250°C , 6 h) und 22 nm (250°C , 9 h) Größe synthetisiert. Die Autoren geben an, dass das zugesetzte Wasser eine weitere Oxidation des MnO verhindert, indem es zur Zersetzung des als Sauerstoffquelle wirkenden Acetylacetonatliganden beiträgt. Unsere Gruppe synthetisierte monodisperse, 5 nm große MnO-Nanokristalle durch die thermische Zersetzung eines Mangan-Oleylamin-Komplexes in TOP bei 300°C .^[32b] Nanokristalle mit 5–40 nm Größe wurden mit unterschiedlichen Tensiden hergestellt: 10 nm große MnO-Nanopartikel entstanden mit Triphenylphosphan anstelle von TOP. Das zweitägige Altern der Reaktionsmischung einer Umsetzung in TOP bei 100°C führte zu 40 nm großen monodispersen MnO-Nanopartikeln. Eine detaillierte Charakterisierung mit XRD und Röntgenabsorptionsspektroskopie offenbarte Kern-Schale-Nanopartikel mit einer dünnen Mn_3O_4 -Schale.

Zhang, Yan und Mitarbeiter erhielten monodisperse Mn_3O_4 -, CoO- und CuO_x -Nanokristalle in großen Mengen durch Thermolyse von Metallformiaten in Oleylamin/Olein-

säure.^[78] Die Größe der Nanokristalle ließ sich durch Änderung der Syntheseparameter problemlos variieren.

4.1.8. FeO-Nanokristalle

Redl et al. beschrieben die strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften von Nanokristallen aus nichtstöchiometrischem Eisenoxid (Wüstit), die sie durch Zersetzung von Eisen(II)- und Eisen(0)-Vorstufen in Gegenwart von passivierenden Tensidmolekülen in organischen Lösungsmitteln hergestellt hatten.^[79]

4.1.9. Co₃O₄-Nanokristalle

Chen et al. synthetisierten monodisperse, 5 nm große Co₃O₄-Nanokristalle durch thermische Zersetzung von Co(NO₃)₂·7C₆H₁₃OH, das aus Cobaltnitrat (Co(NO₃)₃·6H₂O) und *n*-Hexanol erzeugt wurde.^[80] Beim kontrollierten Altern der Lösung nach Zugabe von Wasser aggregierten die ursprünglichen Nanokristalle zu sphärischen mesoporösen Nanostrukturen mit 40–200 nm Durchmesser.

4.1.10. Ni- und NiO-Nanokristalle

Unsere Gruppe erzeugte monodisperse Ni-Nanopartikel durch thermische Zersetzung eines Nickel-Oleylamin-Komplexes (aus [Ni(acac)₂] und Oleylamin) in einem heißen Phosphansolvens.^[81a] Die Größe der Nickelnanopartikel wurde über die Art des Phosphans eingestellt, das eine doppelte Funktion als Lösungsmittel und als Tensid erfüllte. Das sperrige TOP schränkte das Partikelwachstum ein, und es wurden nur 2 nm große Partikel erhalten. Die kleineren TBP und Triphenylphosphan ergaben 5 bzw. 7 nm große sphärische Nanopartikel. Die synthetisierten Nickelnanopartikel fügten sich beim langsamen Verdampfen des Solvens zu Übergittern zusammen. Röntgenabsorptionsspektroskopie, der magnetische Circular dichroismus und Messungen der magnetischen Eigenschaften belegten, dass die Nanopartikel leicht zu NiO oxidiert werden. Erst vor kurzem nutzten wir oxidierte Ni-NiO-Kern-Schale-Nanopartikel zur Trennung histidinmarkierter Proteine.^[81b]

4.1.11. Chromnanokristalle

Chromnanopartikel einheitlicher Größe wurden durch thermische Zersetzung eines Chrom-TOP-Komplexes erhalten, der aus einem Chromcarbenkomplex und TOP zugänglich war.^[82] Chromnanopartikel mit 2.5–6 nm Größe entstanden, wenn die Reaktionsmischung mit unterschiedlichen Mengen an Dioctylether versetzt wurde. Die so synthetisierten Chromnanopartikel wurden an der Luft rasch zu Cr₂O₃ oxidiert.

4.2. Nanokristalle aus Hauptgruppenmetallen und Hauptgruppenmetalloxiden

Chaudret et al. synthetisierten monodisperse Nanokristalle verschiedener Hauptgruppenmetalle ausgehend von

entsprechenden Organometallverbindungen. 18 nm × 15 nm große Zinn-Nanopartikel wurden durch UV-Bestrahlung (365 nm) von [Sn(NMe₂)₂]₂ in Toluol bei Raumtemperatur erhalten, wenn die Lösung, die zusätzlich Hexadecylamin und dessen Hydrochlorid (HDA·HCl) enthielt, nicht gerührt wurde.^[83] Die monodispersen Zinn-Nanopartikel ordneten sich zu Übergittern an (Abbildung 12).

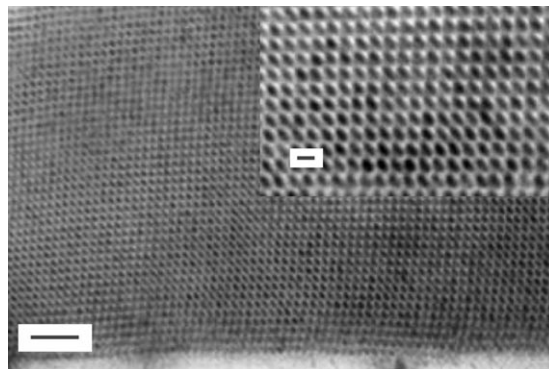


Abbildung 12. Ein Übergitter, das durch Selbstorganisation monodisperser Sn-Nanopartikel gebildet wurde (Maßstab: 100 nm; im vergrößerten Einschub: 20 nm).^[83]

Monodisperse amorphe Indiumnanopartikel mit 5.2 nm Durchmesser wurden aus [InCp] und TOPO bei Raumtemperatur oder 50 °C in Toluol mit ca. 50 ppm H₂O synthetisiert;^[84] auch diese Nanopartikel bildeten Übergitter, und sie wurden teilweise zu In₂O₃-Nanopartikeln oxidiert. Park und Mitarbeiter synthetisierten monodisperse In₂O₃-Nanokristalle durch thermische Zersetzung von Indiumacetylacetonat in Oleylamin.^[18b] In₂O₃-Nanokristalle mit 4–8 nm Partikelgröße waren über das Verhältnis Vorstufe/Tensid oder durch portionsweise Injektion der Vorstufe erhältlich. Diese In₂O₃-Nanokristalle waren ausreichend einheitlich, um selbstorganisierte Übergitter aufzubauen. Fang et al. synthetisierten monodisperse In₂O₃-Nanokristalle durch die Reaktion von Indiumacetat mit Trimethylamin-*N*-oxid in Hexadecan in Gegenwart von Oleylamin und Oleinsäure bei 290 °C.^[85] Monodisperse In₂O₃-Nanokristalle mit einheitlichen Partikelgrößen zwischen 11.5 und 20.0 nm wurden durch dynamische Injektion hergestellt. Dabei wurde die Mischung aus einer laufenden Reaktion in eine ähnliche Reaktionsmischung injiziert, die auf 290 °C erhitzt und anschließend gealtert wurde. Der Prozess ist dem Wachstum an Kristallkeimen vergleichbar.

Buhro et al. berichteten über die Synthese monodisperser Bismut-, Zinn- und Indiumnanopartikel auf Goldnanoclustern als Kristallisationskeimen.^[16b] Die verwendeten [Au₁₀₁Cl₁₅(PPh₃)₂₁]-Cluster hatten einen Au-Kern mit 1.5 nm Durchmesser. Die Vorstufen Bi[N(SiMe₃)₂]₃ und Sn(NMe₂)₂ wurden in Gegenwart von Poly(styrol_{0.86}-*co*-vinylpyrrolidinon_{0.14}) bei 150 bzw. 140 °C thermolysiert; InCp wurde bei Raumtemperatur durch Zugabe von Methanol in Gegenwart von Poly(vinylpyrrolidinon) zersetzt. Nanokristalle mit einheitlichen Partikelgrößen zwischen 7 und 25 nm

entstanden in Abhängigkeit von den Konzentrationen des Goldnanoclusters und der Metallvorstufe.

4.3. Lanthanoidoxid-Nanokristalle

Cao gelang die Synthese von Gd_2O_3 -Nanoplättchen mit einheitlichen Abmessungen (8.1 nm Kantenlänge und 1.1 nm Dicke) durch Thermolyse von Gadoliniumacetathydrat in einer Lösung von Oleylamin, Oleinsäure und Octadecen.^[86] Yan et al. synthetisierten verschiedene geformte Nanokristalle aus Ceroxid und anderen Seltenerdmetalloxiden durch Thermolyse von Metall-Benzoylacetat-Komplexen in einem Gemisch aus Oleinsäure und Oleylamin.^[87] Insbesondere erhielten sie monodisperse, 2.6 nm große CeO_2 -Nanokristalle. Unsere Gruppe synthetisierte sphärische Ceroxid-nanokristalle mit 3.5 und 5.2 nm Durchmesser aus Ce(III)-nitrat ($\text{Ce(NO}_3)_3$) und Diphenylether bei 320 °C in Gegenwart von Oleylamin bzw. einem Oleylamin-Trioctylamin-Gemisch.^[88]

5. Halbleiternanokristalle

Kolloidale Halbleiternanokristalle, vornehmlich solche aus Metallchalkogeniden, haben wegen ihrer Größenquantisierungseffekte und ihrer größenabhängigen Lichtemission einige Aufmerksamkeit erregt.^[12b,20,89] Diese auch als Quantenpunkte bezeichneten Materialien haben Anwendungen in vielen Technologiebereichen gefunden, unter anderem in der

Biomarkierung und Diagnostik, in Leuchtdioden, in Photovoltaik- und Elektrolumineszenz-Bausteinen, in Lasern und in Einelektronentransistoren.^[90] Halbleiternanokristalle mit unterschiedlichen Größen und Formen wurden nach zahlreichen Verfahren in Lösung hergestellt; am populärsten ist wohl die Thermolyse von Organometallvorstufen bei hohen Temperaturen. Tabelle 2 fasst die Beiträge zur Synthese monodisperser Halbleiternanokristalle zusammen.

5.1. Cadmium- und Zinkchalkogenid-Nanokristalle

Die Synthese monodisperser CdSe-Nanokristalle geht ursprünglich auf Bawendi und Mitarbeiter zurück. 1993 beschrieben Murray et al. die Herstellung von CdE-Nanokristallen ($E = \text{S, Se, Te}$) durch ein Heißeinjektionsverfahren, bei dem eine kalte TOP-Lösung mit Metall- und Chalkogenidvorstufen schnell in eine heiße TOPO-Lösung injiziert wurde.^[12a] Dabei bildeten sich sofort Kristallisationskeime für die CdE-Nanokristalle, die in der Folge bei niedrigerer Temperatur wuchsen, ohne dass eine weitere Keimbildung stattfand. Die Trennung von Keimbildungs- und Wachstumsphase in diesem Prozess führte zu recht einheitlichen CdSe-Nanokristallen mit 10 % relativer Abweichung (σ_r) der Partikelgrößenverteilung; weitere Größenselektionsschritte ergaben monodisperse Nanokristalle mit $\sigma_r = 5\%$.

Bei der Synthese monodisperser Nanokristalle spielen nicht nur Parameter wie die Wachstumsdauer, Temperatur und Monomerkonzentration eine Rolle, sondern auch die Wahl eines koordinationsfähigen Tensids, das das Zusam-

Tabelle 2: Synthesen monodisperser Halbleiternanokristalle.

Material	Vorstufe/Reagentien	Tenside	Lösungsmittel	Methode ^[a]	Lit.
CdS	$\text{Me}_2\text{Cd}, (\text{TMS})_2\text{S}$	TOP, TOPO		T	[12a]
CdSe	$\text{Se}, (\text{TMS})_2\text{Se}$	TOP, TOPO		T	[12a]
CdTe	$\text{Te}, (\text{BDMS})_2\text{Te}$	TOP, TOPO		T	[12a]
CdSe	$\text{Me}_2\text{Cd}, \text{Se}$	TBP, TOPO		T	[7]
InAs	$(\text{TMS})_3\text{As}, \text{InCl}_3$	TOP		T	[7]
CdSe	$\text{Me}_2\text{Cd}, \text{Se}$	TOP, TOPO		T	[26b]
CdTe	$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2, \text{Al}_2\text{Te}_3$	Thioglycolsäure		L	[26b]
InAs	$\text{InCl}_3, (\text{TMS})_3\text{As}$	TOP		T	[26b]
CdSe	$\text{Cd}(\text{Ac})_2, \text{CdCO}_3, \text{CdO}, \text{Se}$	TOPO, SA, LA, TDPA, C_{12}NH_2 , TOP		T	[92b]
CdSe/ZnS	$\text{Me}_2\text{Cd}, \text{Se}, \text{Et}_2\text{Zn}, (\text{TMS})_2\text{S}$	TOPO, TOP, C_{16}NH_2		T	[17a]
CdSe/CdS	$\text{Cd}(\text{Ac})_2, \text{Se}, \text{H}_2\text{S}$	C_{16}NH_2 , TOPO, TOP, TDPA		T	[93]
	$\text{CdO}, \text{Se}, \text{TBP}, \text{OLEA}$	$\text{SA}, \text{C}_{18}\text{NH}_2$, TOPO	ODE	T	[99]
CdS	CdO, S	OLEA	ODE	T	[92c]
	Cadmiumxanthat	C_{16}NH_2		T	[97]
CdTe	CdO, Te	TOPO, TOP, TDPA		T	[92a]
ZnSe	$\text{Et}_2\text{Zn}, \text{Se}$	TOP, C_{16}NH_2		T	[91]
ZnSe, ZnS	$\text{Zn}(\text{SA})_2, \text{Se}, \text{S}$	C_{18}NH_2 , TBP, SA	Tetracosan, ODE	T	[96e]
PbS, ZnS, CdS, MnS	$\text{PbCl}_2, \text{ZnCl}_2, \text{CdCl}_2, \text{MnCl}_2, \text{S}$	OAm		L	[18d]
ZnS	$\text{Et}_2\text{Zn}, \text{S}$	C_{16}NH_2 , OAm, OLEA	ODE	T	[103]
PbSe	$\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Se}$	OLEA, TOP	PE	T	[96a]
	$\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Se}$	OLEA, TOP	PE	T	[96c]
	PbO, Se	OLEA, TOP	ODE	T	[96d]
	$\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Se}$	OLEA, TOP	PE	T	[105]
	$\text{Pb}(\text{OLEA})_2, \text{Se}$	TOP	PE	T	[42a]
PbTe	$\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Te}$	OLEA, TOP	PE	T	[96b]
Cu_2S	Kupferthiolat			T	[108, 109]

[a] T = thermische Zersetzung; L = Lewis-Säure-Base-Reaktion.

menlagern der Nanokristalle verhindert und ihre Wachstumsgeschwindigkeit reguliert. Ein gutes Beispiel ist eine Synthese von CdSe-Nanokristallen mit einheitlicher Größe ($\sigma_r = 4\%$) durch Weller et al., die eine TOP-TOPO-Lösung, wie sie ursprünglich von Bawendi et al. eingesetzt wurde,^[12a] mit Hexadecylamin als zusätzlichem Liganden versetzten.^[17a] Unter diesen Bedingungen wuchsen die Nanokristalle, ohne dass ein Defokussieren eintrat. Abbildung 13 zeigt TEM- und

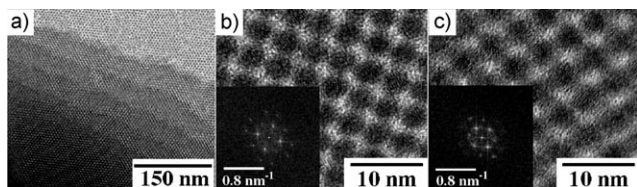


Abbildung 13. a) TEM-Bild einer dreidimensionalen Anordnung von CdSe-Nanokristallen. b), c) HRTEM-Bilder: Projektionen entlang der (100)- bzw. (110)-Achse des CdSe-Übergitters mit den zugehörigen Fast-Fourier-Transformationen.^[14]

HRTEM-Bilder von dreidimensionalen Übergittern aus diesen monodispersen CdSe-Nanokristallen.^[14]

Guyot-Sionnest et al. bemerkten, dass das primäre Amin bezüglich seiner Bindungsfähigkeit zu Zinkkationen zwischen TOPO und TOP liegt, sodass ZnS-Nanokristalle mit enger Größenverteilung resultierten.^[91] Darüber hinaus bildete das sterisch weniger befrachtete primäre Amin eine dichtere Koordinationsschicht auf der Nanokristalloberfläche als die sperrigen Trialkylphosphane, wodurch die Oberflächenstruktur und die optischen Eigenschaften stabilisiert wurden.

Peng et al. synthetisierten CdSe-Nanokristalle mit enger Größenverteilung ausgehend von Cadmiumoxid (CdO) oder Cadmiumacetat ($\text{Cd}(\text{Ac})_2$) anstelle von Organometallverbindungen wie Dimethylcadmium ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$).^[92] Die Organometallvorstufen werden zum größten Teil durch Zersetzung verbraucht oder durch die Reaktion mit Trioctylphosphanselenid (TOP-Se), die direkt nach Injektion der Reaktanten in die heiße Tensidlösung zur Bildung von Kristallisationskeimen führt. Wegen der geringen Monomerkonzentration folgt als Wachstumsprozess hauptsächlich eine Ostwald-Reifung, die vergleichsweise polydisperse Nanokristalle ergibt. Dagegen wuchsen CdSe-Kristallisationskeime, die mit Cadmiumoxid oder Cadmiumacetat erhalten wurden, bei einer hohen Monomerkonzentration im Fokussierbereich, da sich die thermisch sehr stabilen Vorstufen nur langsam zersetzen.^[93] Mulvaney et al. beschrieben eine phosphanfreie Synthese von CdSe-Nanokristallen. Dazu lösten sie Selen bei 200 °C in 1-Octadecen, und sie erhielten nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur eine stabile, homogene Selen-Maßlösung, die mit einer CdO-Maßlösung vereinigt wurde. Diese Synthesemethode kommt ohne Organometallverbindungen und Phosphane aus, und die Experimente lieferten Informationen über den Einfluss von Liganden auf den Wachstumsprozess und die photophysikalischen Eigenschaften von CdSe-Nanokristallen.^[94]

Ähnliche Synthesen wurden zur gleichen Zeit von der Gruppe um Cao entwickelt. Sie erhielten monodisperse CdSe-Nanokristalle durch langsames Aufheizen, bis die Zer-

setzungstemperatur von Cadmiummyristat und der Schmelzpunkt von Selen in der Reaktionsmischung überschritten waren. Die relative Standardabweichung für die Größe der CdSe-Nanokristalle, die nach dieser Methode hergestellt wurden, betrug weniger als 5%.^[95] Diese ohne Organometallverbindungen auskommende Syntheseroute zu Metallchalkogenid-Nanokristallen wurde auf II-IV-Halbleiter wie PbSe, PbTe, ZnS, ZnSe und CdS ausgeweitet.^[42a, 96] Pradhan und Efrima synthetisierten einheitliche CdS-Nanokristalle, indem sie Cadmiumxanthat in einem Elektronendonator wie Hexadecylamin als Solvens auf 70–120 °C erhitzten.^[97] Die Partikelgröße wurde über die Reaktionstemperatur oder über die Metallxanthat-Konzentration vorgegeben. Bawendi und Mitarbeiter entwickelten einen Mikroreaktor mit Gas-flüssig-segmentiertem Fluss für die gezielte Synthese von CdSe-Nanokristallen in einem kontinuierlichen Prozess. Das Verfahren liefert Nanokristalle mit enger Größenverteilung, deren Größe über das Verhältnis der Cadmium- und Selenvorstufe einstellbar ist.^[98]

Peng und Mitarbeiter synthetisierten CdSe-CdS-Kern-Schale-Nanokristalle durch sukzessive Abscheidung und Reaktion von Ionen (successive ion layer adsorption and reaction, SILAR): Eine CdS-Schale wurde schichtweise durch wechselnde Zugabe einer CdO-Lösung und einer Schwefel-Lösung zu einer Reaktionsmischung aufgebaut, die CdSe-Nanokristalle enthielt.^[99] Die CdSe-CdS-Kern-Schale-Nanokristalle erzielten Photolumineszenz-Quantenausbeuten (PL-QY) zwischen 20 und 40 % bei PL-Halbwertsbreiten zwischen 23 und 26 nm. Optimierte Bedingungen ermöglichten die Herstellung der Kern-Schale-Nanokristalle im Gramm-Maßstab. In der Folge wendeten Mews und Mitarbeiter die SILAR-Technik zur Synthese von Nanokristallen mit einem CdSe-Kern in konzentrischen CdS-, $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{S}$ - und ZnS-Schalen an. Hohe Fluoreszenzquantenausbeuten (70–85 %) wurden in organischen Lösungsmitteln erzielt, wenn die Nanokristalle eine äußere Aminschrift trugen; entsprechende Sulfanylpropionsäure-beschichtete Partikel brachten es in Wasser auf ungefähr 50 %. Die mehrschaligen Nanokristalle zeichnen sich durch besondere Stabilität ihrer photochemischen Eigenschaften und ihrer Kolloide aus.^[100] Pan et al. synthetisierten CdSe- und CdSe-CdS-Kern-Schale-Nanokristalle mit 1,2–1,5 nm großen Kernen, die Quantenausbeuten zwischen 60 und ca. 80 % ergaben, durch die in zwei Stufen verlaufende Thermolyse von Cadmiummyristat und Selenoharnstoff (bzw. Thioharnstoff) in Gegenwart von Oleinsäure als Stabilisator im Autoklaven.^[101]

Bei der Heißeinjektionsmethode ist eine hohe Temperatur erforderlich, um Kristallisationskeime zu erzeugen, weil die Aktivierungsenergie der Keimbildung weit über derjenigen für das Nanokristallwachstum liegt;^[4a] darin besteht das größte Hindernis für eine Herstellung im großen Maßstab. Ein anderer Syntheseansatz für monodisperse Nanokristalle sieht vor, die Keimbildungsbarriere und die Wachstumstemperatur zu senken, sodass die Ostwald-Reifung weitestmöglich zurückgedrängt ist und Nanokristalle einheitlicher Größe resultieren. Einige Forschungsgruppen nutzten dieses Verfahren, indem sie die Bildung von Kristallisationskeimen durch Reaktionen bei tiefen Temperaturen auslösten. Unsere Gruppe stellte eine allgemeine Synthesemethode für Nano-

kristalle aus verschiedenen Metallsulfiden vor, die auf der Reaktion von Metallchloriden mit elementarem Schwefel in Gegenwart von Oleylamin beruhte.^[18d] Dazu wurde der Schwefel in Oleylamin gelöst und bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur (um 140 °C) zum Metallchlorid-Oleylamin-Komplex in Lösung gegeben, um eine Reaktion der Metallionen mit dem Schwefel herbeizuführen. Das anschließende langsame Aufheizen der Reaktionsmischung lieferte Metallsulfidnanokristalle mit einer engen Größenverteilung. Nach diesem Verfahren wurden sphärische CdS-Nanokristalle mit 13 oder 5.1 nm Größe sowie sphärische ZnS-Nanokristalle mit 11 nm Größe erzeugt. Die Syntheseprozedur hat viele Vorteile gegenüber der herkömmlichen Heißeinjektionsmethode, darunter den Einsatz umweltverträglicher und billiger Reagentien wie Metallchloride und Schwefel sowie die Möglichkeit, große Mengen an einheitlichen Nanokristallen ohne weiteren Größenselektionsschritt zu erhalten. Cao et al. zeigten, dass Keimbildungs- und Wachstumsphase effizient getrennt werden können, wenn bei der Synthese von CdS-Nanokristallen Keimbildner wie Tetraethylthiuramdisulfid ($[(C_2H_5)_2NCS_2]_2$) und 2,2'-Dithio-bis(benzothiazol) zugesetzt wurden.^[102] Da die Standardabweichung für diese CdS-Nanokristalle nur 7 % betrug, konnte kein Defokussieren aufgetreten sein.

Unsere Gruppe synthetisierte monodisperse, 5 nm große quasisphärische ZnS-Nanokristalle mit kubischer Zinkblende-Struktur durch Zugabe von Diethylzink $[Zn(C_2H_5)_2]$ zu einer Lösung von Schwefel in einer Hexadecylamin/1-Octadecen-Mischung bei 45 °C und anschließende Alterung bei 300 °C.^[103]

Basché und Mitarbeiter erhielten monodisperse Typ-II-Kern-Schale-Nanokristalle mit ZnTe-Kern und einige Monoschichten dünnen CdSe-, CdS- und CdTe-Schalen in einem Eintopfverfahren bei hoher Temperatur durch abwechselnde Zugabe der entsprechenden Vorstufen (CdO und S, Se oder Te) zu einer Reaktionslösung mit den monodispersen ZnTe-Kernen.^[104] Die Kern-Schale-Nanokristalle hatten enge Größenverteilungen und erreichten Photolumineszenzquantenausbeuten bis 30 %. Die Emissionswellenlängen konnten über einen weiten Bereich (550–900 nm) eingestellt werden, indem die Schalendicke, das Schalenmaterial und das Kern-Schale-Größenverhältnis variiert wurden.

5.2. PbS- und PbSe-Nanokristalle

Colvin et al. synthetisierten monodisperse PbSe-Nanokristalle mit 3–13 nm Durchmesser durch Umsetzung von PbO mit TOP-Se in mit Oleinsäure versetztem 1-Octadecen.^[96d] Die Gruppe um Bawendi erhielt PbSe-Nanokristalle einheitlicher Größe aus Blei(II)-acetat-trihydrat $(Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O)$ und TOP-Se in Oleinsäure-haltigem Diphenylether.^[105] Die Partikelgröße konnte über die Reaktionstemperatur und -dauer sowie die Konzentration der Vorstufe zwischen 2 und 10 nm variiert werden. Murray und Mitarbeiter stellten PbSe-Nanokristalle her, indem sie den Blei-Oleat-Komplex und Trioctylphosphanselenid zur Reaktion brachten. Je nach Reaktionstemperatur zwischen 90 und 220 °C konnte der Durchmesser der PbSe-Nanokristalle zwi-

schen 3.5 und 15 nm gezielt eingestellt werden; die Größenverteilung (10 % Abweichung) der Produkte ließ sich durch größenselektive Fällung verengen (auf 5 % Abweichung).^[42a] Houtepen et al. wiesen darauf hin, dass die Blei-Oleat-Vorstufe absolut acetatfrei sein muss, wenn sphärische PbSe-Nanokristalle erhalten werden sollen. In acetathaltigen Reaktionsmischungen entstehen durch orientierte Anlagerung sternförmige PbSe-Nanokristalle.^[106]

Unsere Gruppe synthetisierte würfelförmige PbS-Nanokristalle von 6, 8, 9 und 13 nm Größe aus Blei(II)-chlorid ($PbCl_2$) und elementarem Schwefel in Oleylamin bei 140 °C.^[18d] Die Partikelgröße wurde über das Verhältnis von $PbCl_2$ und Schwefel gesteuert. Abbildung 14 zeigt ein TEM-

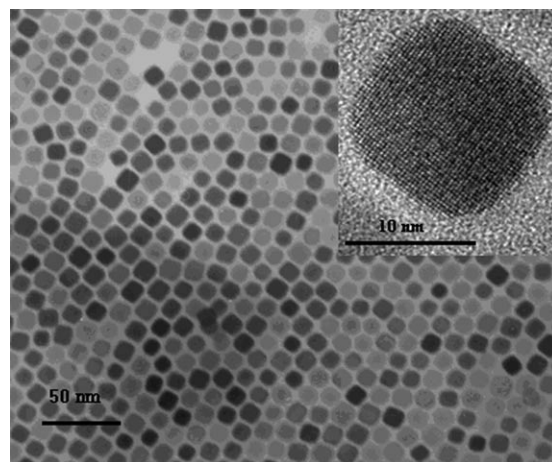


Abbildung 14. TEM- und HRTEM-Bild (Einschub) von 13 nm großen PbS-Nanokristallen.^[18d]

Bild der 13 nm großen PbS-Nanokristalle. Unter optimierten Bedingungen wurden bis zu 5 g einheitlicher würfelförmiger PbS-Nanokristalle erhalten. Cademartiri, Ozin und Mitarbeiter bauten aus monodispersen PbS-Nanokristallen funktionelle flexible Filme auf, die mit Mustern versehen werden konnten; die dichten Nanokristallpackungen zeichneten sich durch eine starke Photolumineszenz im Nah-IR-Bereich aus.^[107]

5.3. Kupfersulfid-Nanokristalle

Korgel et al. entwarfen eine lösungsmittelfreie Synthese monodisperser Cu_2S -Nanostäbe mit 4 nm Durchmesser und 12 nm Länge durch Thermolyse eines Kupfer-Thiolat-Komplexes, der durch die Reaktion von Kupferoctanoat und Dodecanthiol gebildet wurde.^[108] In einem ähnlichen Verfahren erhielten sie kreisrunde bis hexagonal-prismatische Cu_2S -Nanoscheiben mit 3–150 nm Durchmesser und 3–12 nm Dicke.^[109] Chen et al. nutzten die Reaktion von Kupferacetylacetonat und elementarem Schwefel in Oleylamin bei 230 °C, um einheitliche Cu_2S -Nanoplättchen mit 9 nm Kantenlänge und 4.5 nm Dicke zu synthetisieren.^[110] Die monodispersen hexagonalen Nanoplättchen bildeten selbstorganisierte dreidimensionale Übergitter. Qian et al. stellten mo-

monodisperse PbS-, Cu₂S- und Ag₂S-Nanokristalle her, indem sie die entsprechenden Metallthiolate mit Thioacetamid (TAA) in Dodecanthiol umsetzten.^[111] Zu diesem Zweck wurden die Metallsalze in warmem C₁₂H₂₅SH gelöst; dabei entstanden die Metallthiolate, aus denen sich nach der Zugabe von Thioacetamid rasch die Metallsulfidnanokristalle bildeten. Mit dieser Methode wurden monodisperse PbS-Nanokristalle mit 4.3 nm Durchmesser, Cu₂S-Nanokristalle mit 4.5 nm Länge und 3 nm Dicke sowie 3.2 nm große monodisperse Ag₂S-Nanokristalle erhalten, die sich zu Übergittern anordneten.

5.4. Cobaltsulfid-Nanokristalle

Alivisatos et al. synthetisierten hohle Nanokristalle aus Cobaltsulfid und Cobaltoxid, deren Bildungsmechanismus auf dem Kirkendall-Effekt beruhte. Hohle Cobaltsulfid-Nanokügelchen entstanden bei der schnellen Injektion einer Schwefellösung in eine Dispersion von Cobaltnanokristallen bei 475 K,^[112] abhängig vom Schwefel-Cobalt-Verhältnis wurden zwei stabile Cobaltsulfidphasen, Linneit (Co₃S₄) und Cobalt-Pentlandit (Co₉S₈), gebildet. Hohle Cobaltoxid-(CoO)-Nanokristalle entstanden durch dreistündige Oxidation von Cobaltnanokristallen bei 455 K.

5.5. Nanokristalle von III-V-Halbleitern

Nanokristalle von III-V-Halbleitern sind schwerer erhältlich als solche von II-VI-Halbleitern, weil die kovalenten Bindungen in den Vorstufen der III-V-Halbleiter stärker sind, sodass höhere Temperaturen erforderlich werden und die Synthesen länger dauern.^[113] Unter diesen Bedingungen kommt es unweigerlich zur Ostwald-Reifung und damit zur Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung. Im Folgenden wird die Synthese von III-V-Halbleiter-Nanokristallen aus Metallhalogeniden und P[Si(CH₃)₃]₃ oder As[Si(CH₃)₃]₃ durch Dehalosilylierung vorgestellt.

5.5.1. InP-Nanokristalle

Die von Bawendi und Mitarbeiter entwickelten Verfahren zur Synthese von II-VI-Halbleiter-Nanokristallen wurden in der Folge auch auf InP- und GaP-Nanokristalle angewendet. Nozik und Mitarbeiter synthetisierten InP-Nanokristalle mit 2–6.5 nm Größe durch dreitägiges Erhitzen von Chlorindiumoxalat und P[Si(CH₃)₃]₃ in einer TOPO-TOP-Mischung auf 270 °C.^[114] Die Größenverteilung der so erhaltenen Nanokristalle war mit 10 % Standardabweichung schon relativ eng. Die Quantenausbeute betrug aber unter 1 %, da Phosphorfehlstellen und freie Elektronenpaare an der Oberfläche vorlagen. Durch photochemisches Ätzen mit HF oder NH₄F wurden diese Oberflächenfallen beseitigt, und die Quantenausbeuten erreichten 20–40 %.^[115] Unter Verwendung von Fettsäuren als passivierende Oberflächenschicht produzierten Peng und Mitarbeiter hochqualitative InP-Nanokristalle mit enger Größenverteilung in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wie Octadecen. Die InP-Nanokristalle wuchsen

in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln binnen weniger Stunden – viel schneller als bei bisherigen Synthesen von III-V-Halbleiter-Nanokristallen in koordinierenden Lösungsmitteln.^[116] Kürzlich erhielten Nann und Mitarbeiter monodisperse InP-Nanokristalle durch die Reaktion von (CH₃)₃In und P[Si(CH₃)₃]₃ in schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie Methylmyristat oder Dibutylsebacat.^[117] Dabei beschleunigte die Reaktion eines hoch reaktiven Komplexes, der aus Trimethylindium und Methylmyristat oder Dibutylsebacat erhalten wurde, mit in situ aus P[Si(CH₃)₃]₃ und langkettigen Carbonsäuren (z.B. Oleinsäure) oder Alkylaminen (z.B. Dioctylamin) erzeugtem PH₃ den Keimbildungsprozess.

5.5.2. InAs-Nanokristalle

Die Gruppe um Alivisatos berichtete über die Synthese von InAs-Nanokristallen durch die Reaktion von InCl₃ mit As[Si(CH₃)₃]₃ bei 240–265 °C in TOP.^[118] Um relativ einheitliche Nanokristalle mit 10–15 % Standardabweichung zu erhalten, war eine größenselektive Fällung erforderlich, denn die Reaktion ergab zunächst polydisperse Nanokristalle. InAs-Nanokristalle mit vergleichsweise enger Größenverteilung entstanden, wenn in eine Reaktionsmischung während des Wachstums unter Fokussierbedingungen mehrmals weitere Vorstufe injiziert wurde, wie es in ähnlicher Form bei der Synthese monodisperser CdSe-Nanokristalle beschrieben wurde.^[7] Cao und Banin synthetisierten Kern-Schale-Halbleiternanokristalle mit InAs-Kern und III-V-Halbleitern (InP und GaAs) oder II-VI-Halbleitern (CdSe, ZnSe und ZnS) als Schale in zwei Schritten.^[119] Im ersten Schritt wurden die InAs-Kerne aufgebaut, im zweiten Schritt folgte das Wachstum der Schalen durch Hochtemperaturpyrolyse von Organometallvorstufen in einem koordinierenden Lösungsmittel. Wurden InAs-Nanokristalle als Kerne mit ZnSe- oder CdSe-Schalen umgeben, so resultierten Nanokristalle hoher Qualität, die sich durch Quantenausbeuten bis 20 % auszeichneten.

6. Nanokristalle aus Gold, Silber und Platinmetallen

Kolloidale Nanopartikel von Platinmetallen, besonders von Palladium und Platin, haben wegen ihrer mannigfaltigen Anwendungen, unter anderem bei katalytischen Olefinhydrierungen und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungen sowie elektrokatalytischen Reaktionen für Niedertemperatur-Brennstoffzellen, viel Beachtung erfahren.^[120] Goldnanopartikel finden seit kurzem Anwendungen in Gebieten wie der Biosensorik, der Diagnostik und der Genexpression.^[121]

6–30 Å große Gold-, Platin- und Palladiumcluster sind durch Reduktion der entsprechenden Metallkomplexe mit Phosphor- oder Stickstoffliganden wie Triphenylphosphan oder Phenanthrolin zugänglich. Die Synthesen solcher Metallcluster wurden bereits in zahlreichen Übersichten zusammengefasst.^[121a,122] Beiträge zur Synthese monodisperser Nanokristalle aus Gold, Silber und Platinmetallen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Synthese monodisperser Nanokristalle aus Gold, Silber und Platinmetallen.

Material	Vorstufe/Reagentien	Tenside	Lösungsmittel	Methode ^[a]	Lit.
Au	HAuCl ₄ , NaAuCl ₄ /LiAlH ₄	C ₁₂ SH, C ₁₂ E ₅	Hexadecan	R	[16d]
	AuCl ₃ /TBAB, Hydrazin	C ₁₂ SH, C ₁₂ NH ₂ , DA	Toluol	R	[17c]
	HAuCl ₄	Linolsäure, Na-Linolat	EtOH, H ₂ O	T	[31 f]
	HAuCl ₄ /NaBH ₄ , TOAB	C ₁₂ SH	Toluol, H ₂ O	R	[123a]
	HAuCl ₄ /NaBH ₄ , Essigsäure	<i>p</i> -Sulfanylphenol	MeOH	R	[123b]
	HAuCl ₄ /NaBH ₄	Poly(methacrylsäure)	H ₂ O	R	[123c]
	[AuCl(PPh ₃)]/Aminboran	C ₁₂ SH, C ₁₂ NH ₂ , PPh ₃	Benzol, CHCl ₃	R	[123d]
	HAuCl ₄ /NaBH ₄ , TOAB	C ₁₂ SH, C ₁₈ SH	Toluol, H ₂ O	R	[125]
	Au	C ₁₂ SH	Aceton, Toluol	E	[126a]
	AuCl ₃ /NaBH ₄	C ₁₂ SH, C ₁₂ NH ₂ , C ₁₈ SiH ₃ , TOP	Toluol	R ^[b]	[126b]
	AuCl ₃ /NaBH ₄	(C ₈ –C ₁₆)SH	Toluol	R ^[b]	[126c]
	HAuCl ₄ /EG, Ag-NPs	PVP	EG	R	[130, 132]
	[Pd(acac) ₂]/Aminboran	C ₁₂ NH ₂	Benzol	R	[123d]
	PdCl ₂ /Alkohol	PVP	H ₂ O, MeOH, EtOH, 1-PrOH	R	[136]
	Na ₂ PdCl ₄ /EG	PVP	EG	R	[141]
Pd	[Pd(acac) ₂]	OAm, TOP	OAm, TOP	T	[144]
	Ag	Ag(Ac) ₂ /TBAB, Hydrazin	C ₁₂ NH ₂ , DA	R	[17c]
	AgNO ₃	Linolsäure, Na-Linolat	EtOH, H ₂ O	T	[31 f]
	AgNO ₃ /EG	PVP	EG	R	[40, 130]
Ag	AgCF ₃ COO/Aminboran	C ₁₂ SH	Benzol	R	[123d]
	AgCF ₃ COO	OLEA	Diisoamylether	T, R	[135]
	Pt	PtCl ₄ /TBAB	C ₁₂ NH ₂	R	[17c]
	Platinsalz	Linolsäure, Na-Linolat	EtOH, H ₂ O	t	[31 f]
Ni/Pd	H ₂ PtCl ₆ /EG, Metallsalz	PVP	EG	R	[138, 139, 142]
	NiSO ₄ , Pd(Ac) ₂ /Polyol	PVP	Dioxan, Glycol	R	[137]
	[Ni(acac) ₂], [Pd(acac) ₂]	TOP	OAm	T	[146]
Rh	RhCl ₃ /EG	PVP	EG	R	[143]
Ru	RuCl ₃ /Polyol	NaAc, C ₁₂ SH	Propandiol, EG, Bis(2-hydroxyethyl)ether	R	[148a]
	[Ru(cod)(cot)]/H ₂	PVP, (C ₈ –C ₁₆)NH ₂ , (C ₈ –C ₁₆)SH	THF	R	[147b]
PtRu	[Pt(dba) ₂], [Ru(cod)(cot)]/H ₂	PVP	THF	R	[149]
Ir	[(MeC ₅ H ₄)Ir(cod)]/HDD	OLEA, OAm	OE	R	[150]

[a] T = thermische Zersetzung; R = Reduktion; E = Dispersion solvatisierter Metallatome (SMAD) mit anschließender zersetzender Reifung der Nanopartikel; [b] Reduktion mit anschließender zersetzender Reifung der Nanopartikel.

6.1. Gold- und Silbernanokristalle

Brust und Mitarbeiter beschrieben die Synthese von Goldnanopartikeln mit relativ einheitlicher Größe durch die Reduktion eines Goldsalzes in einem Zweiphasensystem.^[123a,b] Dabei wird Hydrogentetrachloraurat (HAuCl₄·3H₂O) in Wasser gelöst und mithilfe des Phasentransferreagens Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) in die Toluollösung eines Alkanthiols überführt. Anschließend wurde durch Zugabe von NaBH₄ unter heftigem Rühren die Reduktion ausgelöst. Dieses Zweiphasenverfahren wurde recht häufig zur Synthese von Nanopartikeln aus Gold und anderen Edelmetallen eingesetzt.^[124] Später synthetisierten Cooper, Brust und Mitarbeiter annähernd monodisperse Goldnanopartikel von 1–4 nm Größe in einer Stufe durch Reduktion von Hydrogentetrachloraurat mit Natriumborhydrid in Gegenwart eines wasserlöslichen Poly(methacrylsäure)-Stabilisators mit Alkylthioether-Endgruppen.^[123c] Die Partikelgröße war anhand des Verhältnisses von Gold und Ligand genau einstellbar, und die produzierten Partikel konnten glatt in wässrigen wie wasserfreien Lösungsmittelgemischen dispergiert werden. Stucky und Mitarbeiter erhielten monodisperse Goldnanopartikel direkt durch Reduktion von [AuCl(PPh₃)] mit einem Amin-Boran-Komplex

in Gegenwart eines Alkylthiols;^[123d] die Nanopartikel ordneten sich zu Kolloidkristallen an.

Miyake et al. konnten die Größe monodisperser Goldnanopartikel durch Erhitzen im Festkörper steuern.^[125] Zunächst wurden nach der von Brust beschriebenen Zweiphasenmethode Dodecanthiol-stabilisierte, 1,5 nm große Goldnanopartikel erzeugt, die beim Erhitzen auf 150, 190 und 230 °C zu 3,4, 5,4 bzw. 6,8 nm großen Partikeln wuchsen. Die Autoren vermuteten, dass das Wachstum durch ein Schmelzen der Goldpartikeloberfläche ausgelöst wird.

Jana und Peng entwickelten eine direkte Synthese für Goldnanopartikel mit einheitlicher Größe.^[17c] Sie lösten AuCl₃ in einem Tensid, z. B. Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB), und reduzierten es unter starkem Rühren mit Tetrabutylammoniumtetrahydridoborat (TBAB). Fettsäuren wie Decansäure oder aliphatische Amine wie Dodecylamin bestimmten als Liganden die Partikelgröße. Goldnanopartikel mit einer einheitlichen Größe zwischen 1,5 und 7 nm waren unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gezielt zugänglich. Die Autoren erhielten auch 6–15 nm große Goldnanokristalle, indem sie eine TBAB-Hydrazin-Mischung als schwächeres Reduktionsmittel einsetzten. Silber-, Kupfer- und Platinnanopartikel einheitlicher Größe waren durch ähnliche Einphasensynthesen erhältlich.

Klabunde et al. lieferten eine Reihe von Beiträgen zur Synthese monodisperser Goldnanokristalle durch einen zersetzenden Reifungsprozess (digestive ripening process) ausgehend von polydispersen Nanokristallen. Die monodispersen Produkte ordneten sich anschließend zu Übergittern an.^[126,127] Zunächst wurden polydisperse Goldnanopartikel gebildet, entweder durch die Reduktion von Goldchlorid in inversen Micellen oder durch einen SMAD-Prozess (solvated metal atom dispersion). Bei der Reduktionsmethode wurde Goldchlorid in Toluol gelöst, das eine ausreichende Menge an Didodecyldimethylammoniumbromid enthält, und anschließend mit NaBH_4 reduziert.^[126b,c] Zu der so erhaltenen Lösung polydisperser Goldnanopartikel wurde Dodecanthiol gegeben, das durch Ligandenaustausch an die Goldoberfläche bindet. Die thiolstabilisierten Goldnanokristalle wurden mit Ethanol gefällt, im Vakuum getrocknet und erneut in einer Lösung von Dodecanthiol in Toluol aufgelöst. Nach der Zugabe von weiterem Dodecanthiol wurde die Toluollösung der thiolstabilisierten Goldnanopartikel kurz zum Rückfluss erhitzt. Schließlich wurden monodisperse Nanopartikel mit 7 nm Durchmesser erhalten, die sich beim Austrocknen einer kolloidalen Suspension auf einer festen Oberfläche zu Übergittern anordneten. Der Flüssigkeitsverlust konnte durch die Zugabe von nichtflüchtigem Dodecanthiol gesteuert werden, sodass Goldnanokristall-Übergitter mit langreichweitiger Ordnung (über einige Mikrometer) auf Siliciumnitridsubstraten aufgebaut werden konnten (Abbildung 15).^[127c] Je nach Konzentration der Nanokristalle

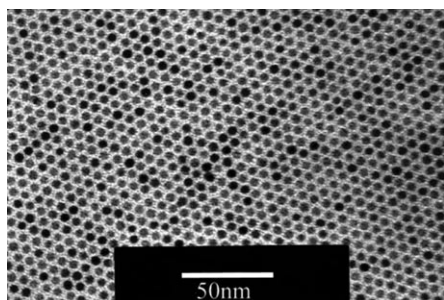


Abbildung 15. TEM-Bild einer selbstorganisierten Schicht aus monodispersen, 5,5 nm großen Goldnanopartikeln.^[127c]

wurden (zweidimensionale) Monoschicht- oder (dreidimensionale) Doppelschicht-Übergitter erhalten. Alkanthiole mit unterschiedlich langen aliphatischen Kohlenstoffketten erwiesen sich in der Folge als gute Liganden für die zersetzende Reifung und eröffneten einen Zugang zu hoch monodispersen Goldnanopartikeln.^[127a] Dabei stieg die durchschnittliche Nanopartikelgröße leicht von 4,5 auf 5,5 nm, wenn $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$ anstelle von $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ eingesetzt wurde. Auch andere schwache Basen wie Amine, Silane und Phosphane waren effiziente Liganden.^[126a] Der gesamte Prozess der zersetzenden Reifung wurde in drei Teilschritte untergliedert (Abbildung 16): 1) Aufbrechen der polydispersen Partikel in kleinere Partikel durch Zugabe eines Liganden (z. B. Dodecanthiol); 2) Entfernen der Nebenprodukte bei der Isolierung der ligandenstabilisierten Goldnanopartikel; 3) Erhitzen der isolierten Goldnanopartikel in Gegenwart des Liganden zur Bildung monodisperser Nanopartikel. Die Methode der zersetzenden

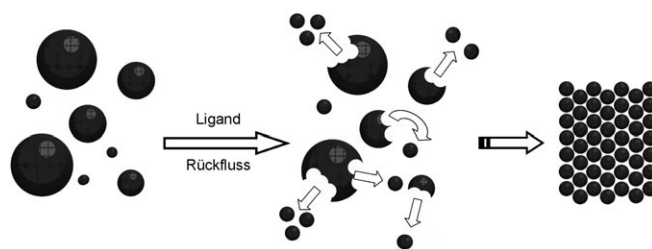


Abbildung 16. Schritte bei der Synthese monodisperser Nanopartikel durch zersetzende Reifung.

Reifung wurde auch angewendet, um Legierungen von Kupfer- oder Silbernanopartikeln mit Goldnanopartikeln zu bilden.^[128] Eine Mischung aus Gold- und Kupfer- oder Silbernanopartikeln lieferte beim Erhitzen in einem Alkanthiol legierte Gold-Kupfer- bzw. Gold-Silber-Nanopartikel. Dem Legierungsprozess liegt die Diffusion von Atomen zwischen Nanopartikeln zugrunde.

Klabunde und Mitarbeiter nutzten die SMAD-Technik zur Synthese von Goldnanopartikeln im Gramm-Maßstab; dafür wird das Metall im Vakuum verdampft, und die entstehenden Goldatome werden gemeinsam mit Lösungsmitteldämpfen bei 77 K an den Reaktorwänden abgeschieden. Die so erhaltenen polydispersen Goldnanopartikel mit Durchmessern zwischen 5 und 40 nm wurden durch eine zersetzende Reifung mit Dodecanthiol als Ligand in monodisperse Goldnanopartikel mit 4,5 nm Durchmesser umgewandelt.^[127b] die zwei- und dreidimensionale Nanokristall-Übergitter bilden: Welches Übergitter dabei bevorzugt wird, hängt entscheidend vom Herstellungsverfahren ab.^[127c] In inversen Micellen synthetisierte Nanopartikel nehmen bevorzugt kubisch-flächenzentrierte (fcc) Strukturen ein, während Goldnanopartikel, die mit der SMAD-Methode erhalten wurden, hexagonale (hcp) Nanokristall-Übergitter bilden. Die Autoren führten dieses unterschiedliche Packungsverhalten darauf zurück, dass beide Methoden zu unterschiedlichen Kristallinitätsgraden führen: Einkristalline Nanopartikel, wie sie aus der Synthese in inversen Micellen erhalten werden, bevorzugen die fcc-Struktur, wogegen polykristalline Nanopartikel, die aus der SMAD-Synthese resultieren, die hcp-Struktur einnehmen.

Toshima und Mitarbeiter entwickelten einen Polyolprozess für die Synthese von Edelmetallnanopartikeln^[129] unterschiedlicher Zusammensetzung, Größe und Form, bei dem Metallsalze in Gegenwart von Tensiden wie Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) mit verschiedenen Alkoholen reduziert werden. Mit Ethylenglycol (EG) als Reduktionsmittel erhielten Xia und Mitarbeiter in einem solchen Verfahren Silber-, Platin-, Palladium- und Goldnanopartikel einheitlicher Größe.^[40,130] Die Reduktion von Silbernitrat mit Ethylenglycol in Gegenwart von PVP ergab monodisperse Silbernanowürfel mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 175 nm. Später gelang es derselben Gruppe, 0,25 g Silbernanowürfel mit durchschnittlich 130 nm Größe zu erhalten, indem sie HCl bei der Polyolreaktion zusetzten.^[131] Es wurde vorgeschlagen, dass HCl verzwillingte Silbernanopartikel selektiv angreift und auflöst. Durch eine galvanische Austauschreaktion mit HAuCl_4 konnten in wässriger Lösung

ausgehend von 30–200 nm großen Silbernanowürfeln als Templat Goldnanokästen gefertigt werden.^[132] Xia und Mitarbeiter untersuchten den Mechanismus dieser Reaktion^[132a,b] und erkannten drei Hauptschritte: 1) Die Reaktion beginnt an einer Stelle mit hoher Oberflächenenergie; 2) zunächst entstehen Nanokästen mit einheitlichen, dünnen Wänden aus einer Silber-Gold-Legierung; 3) beim Ablegieren bilden sich Poren in den Wänden. Änderungen im Verhältnis von Silber und HAuCl_4 verschoben die Lage der Anregungsbande der Goldnanostrukturen vom blauen (400 nm) bis in den Nah-IR-Bereich (1200 nm).

Die Gruppe von Yang synthetisierte Goldnanokristalle mit verschiedenen Formen und 100 bis 300 nm Größe nach einem modifizierten Polyolprozess.^[133] $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde in Gegenwart von PVP in Ethylenglycol zum Rückfluss erhitzt. Bei einem molaren Verhältnis von PVP und Goldvorstufe von 4.3 resultierten hauptsächlich dreieckige Goldnanokristalle mit ungefähr 210 nm Größe, bei einem höheren Verhältnis von 8.6 entstanden etwa 230 nm große ikosaedrische Goldnanokristalle. Einheitliche Goldnanowürfel mit etwa 150 nm Größe entstanden, wenn geringe Mengen Silberionen zur Reaktionsmischung gegeben wurden. Später stellte die Gruppe um Yang polyedrische Silbernanokristalle her, indem sie wiederholt Silbernitrat und PVP in eine heiße Pentandiolösung injizierte. Je nach Zugabemodus entstanden Silbernanokristalle mit unterschiedlichen Formen: 80 nm große Würfel, 120 nm große gestutzte Würfel, 150–200 nm große Kuboktaeder, 200–250 nm große gestutzte Oktaeder oder 250–300 nm große Oktaeder.^[134]

Wilcoxon und Provencio beschrieben die Synthese monodisperser Goldnanokristalle unter Zugabe von Kristallisationskeimen.^[16d] Dazu wurden Goldsalze in Gegenwart von 2 nm großen Goldnanoclustern reduziert. Monodisperse Goldnanokristalle mit Partikelgrößen von 2.6–5.7 nm waren mit verschiedenen Mengen an Goldvorstufe zugänglich.

Die Gruppe von Yang erhielt monodisperse Silbernanopartikel mit 7–11 nm Durchmesser durch die thermische Reduktion von Silbertrifluoracetat ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$) mit Oleinsäure in Diisoamylether. Die Partikelgröße ergab sich aus dem molaren Verhältnis von Oleinsäure und Silbertrifluoracetat.^[135]

6.2. Nanokristalle aus Platinmetallen

Polyolprozesse wurden vielfach zur Synthese von Pt- und Pd-Nanokristallen eingesetzt. Teranishi und Miyake erhielten monodisperse Pd-Nanopartikel, indem sie H_2PdCl_4 in Mischungen aus Wasser und verschiedenen Alkoholen in Gegenwart von PVP zum Rückfluss erhitzen.^[136] Der Durchmesser dieser Nanopartikel konnte zwischen 1.7 und 3.0 nm eingestellt werden; dazu wurden die PVP-Menge sowie die Art und/oder Konzentration des Alkohols variiert. Toshima et al. synthetisierten Ni-Pd-Dimetallnanokristalle mit 1.9 nm Durchmesser durch gemeinsame Polyolreduktion von Nickel(II)-sulfat (NiSO_4) und Palladium(II)-acetat ($\text{Pd}(\text{Ac})_2$) in Ethylenglycol bei 198 °C in Gegenwart von PVP.^[137]

Der Gruppe um Xia gelang die gezielte Synthese von Pt-Nanopartikeln mit bestimmten Morphologien, indem sie bei

der Polyolreaktion von Hydrogenhexachloroplatinat(IV) (H_2PtCl_6) mit reduzierendem Ethylenglycol zur Bildung von PtCl_4^{2-} und Pt^0 bei 160 °C unterschiedliche Mengen an Natriumnitrat (NaNO_3) zusetzten.^[138] Bei Erhöhung des molaren Verhältnisses von NaNO_3 und H_2PtCl_6 von 0 auf 11 wurden anstatt ungleichmäßiger Sphäroide tetraedrische und oktaedrische Pt-Nanokristalle mit gut ausgebildeten Flächen erhalten. Xia und Mitarbeiter stellten durch Reduktion von H_2PtCl_6 in Ethylenglycol bei 110 °C in Gegenwart von PVP überdies einheitliche, 5 nm große Pt-Nanokristalle her.^[139] Sphärische Pt-Nanostrukturen, sternförmige Partikel, verzweigte Vielecke und einheitliche Nanodrähte wurden erhalten, wenn FeCl_3 oder FeCl_2 zugesetzt wurde, um die Reduktionskinetik der Polyolreduktion zu verändern. Dieselbe Gruppe synthetisierte außerdem kuboktaedrische, 8 nm große Pd-Nanopartikel nach einem modifizierten Polyolprozess, bei dem $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ durch Ethylenglycol bei 110 °C in Gegenwart von PVP an der Luft reduziert wurde.^[140] Entscheidend für die Bildung einheitlicher kuboktaedrischer Nanopartikel war dabei die Oxidation von verzwillingten Pd-Nanopartikeln durch Luft. Xia und Mitarbeiter wiesen weiterhin nach, dass mit Sauerstoff- oder Eisen(III)-Spezies als Oxidationsmittel Pd-Nanowürfel oder Pd-Nanokästen erhältlich sind.^[141] Dabei zeigte sich, dass die FeCl_3 -Konzentration über die Zahl an Pd-Kristallisationskeimen und die Größe der Pd-Nanowürfel entscheidet.

Die Gruppe von Yang beschrieb, dass der Zusatz geringer Mengen von Silberionen bei einer Polyolreaktion das Kristallwachstum entlang $\langle 100 \rangle$ beschleunigt und auf diese Weise die Form und Oberflächenstruktur von Pt-Nanokristallen bestimmt. Um diese Hypothese zu belegen, synthetisierten sie monodisperse Pt-Nanokristalle mit drei unterschiedlichen Formen: Kubische, kuboktaedrische und oktaedrische Partikel ähnlicher Größe (9–10 nm) wurden durch die Reduktion von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in siedendem Ethylenglycol in Gegenwart von PVP und einer geringen Menge Silbernitrat (AgNO_3) selektiv gebildet.^[142]

Hoefelmeyer et al. synthetisierten würfelförmige Rhodiumnanokristalle mit 13 nm Kantenlänge durch Reduktion von Rhodium(III)-chlorid (RhCl_3) in Ethylenglycol bei 190 °C in Gegenwart von PVP.^[143] Zu diesem Zweck wurden bei 90 °C zunächst 3.6 nm große Partikel erzeugt, die in der anschließenden Reduktion bei 190 °C als Kristallisationskeime für die größeren Rhodiumnanopartikel dienten.

Unsere Gruppe erhielt monodisperse, 3.5 nm große Pd-Nanopartikel durch die thermische Zersetzung eines Pd-TOP-Komplexes in TOP.^[144] Pd-Nanopartikel mit 5 und 7 nm Größe wurden in einer Lösung des Tensids TOP in Oleylamin hergestellt. In Abbildung 17 ist ein dreidimensionales Übergitter aus den 3.5 nm großen Pd-Nanopartikeln gezeigt. Später waren auch monodisperse Palladiumnanopartikel mit anderen Phosphanliganden als Stabilisatoren ausgehend von den TOP-stabilisierten Pd-Nanopartikel durch Tensidaustausch zugänglich,^[145] darunter auch in Wasser dispergierbare Pd-Nanopartikel und solche mit chiralen Liganden.

Unsere Gruppe beschrieb die Synthese von 4 nm großen Pd-Ni-Dimetallnanopartikeln mit nickelreichem Kern und palladiumreicher Schale durch die thermische Zersetzung von Pd-TOP- und Ni-TOP-Komplexen.^[146] Entscheidend für

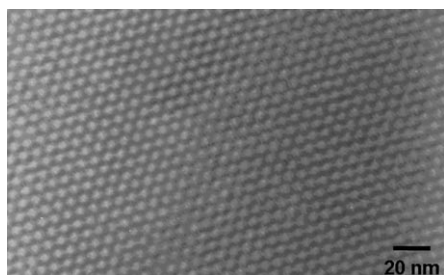


Abbildung 17. TEM-Bild eines dreidimensionalen Übergitters aus 3.5 nm großen Pd-Nanopartikeln.^[144]

die Bildung dieser Produkte war die unterschiedliche Zersetzungstemperatur der beiden Metallkomplexe: Ni-TOP zerfällt bei ca. 205 °C, Pd-TOP erst oberhalb 230 °C. Beim 30-minütigen Altern der Mischung bei 205 °C wurde zunächst der gesamte Ni-TOP-Komplex zersetzt; anschließend wurde die Temperatur langsam auf 235 °C angehoben, um den Pd-TOP-Komplex zu zersetzen und eine Pd-Schale um die Ni-Kerne aufzubauen.

Die Gruppe von Chaudret erhielt polykristalline Rutheniumnanopartikel ausgehend von Organometallverbindungen. Die Vorstufe [Ru(cod)(cot)] (cod = 1,5-Cyclooctadien, cot = 1,3,5-Cyclooctatrien) wurde unter H₂-Atmosphäre in einem Alkohol oder einem Alkohol/THF-Gemisch zersetzt.^[147]

Viau und Mitarbeiter berichteten über die Synthese von Rutheniumnanopartikeln durch die Reduktion von RuCl₃ in hydrophilen Diolen wie 1,2-Propandiol oder 1,2-Ethandiol in Gegenwart von Acetationen.^[148] In diesen Systemen erfüllte das Diol die Funktionen des Lösungsmittels, des Reduktionsmittels und des Wachstumsmediums, während die Acetationen die Aggregation der Rutheniumnanopartikel unterbanden. Die Partikelgröße war zwischen 1.5 und 6 nm einstellbar, indem die Reaktionstemperatur oder die Acetatkonzentration variiert wurden.

Chaudret und Mitarbeiter gelang die Synthese von PtRu-Nanopartikeln durch die Zersetzung einer Mischung von [Pt(dba)₂] und [Ru(cod)(cot)] unter Diwasserstoff in Gegenwart von PVP.^[149] Die Gruppe von Korgel beschrieb schließlich die Synthese von Iridiumnanokristallen durch die Reduktion von Methylcyclopentadienyl(1,5-cyclooctadien)iridium mit 1,2-Hexadecandiol in Gegenwart von vier verschiedenen Kombinationen passivierender Liganden.^[150]

7. Zusammenfassung und Ausblick

Während der vergangenen zehn Jahre wurden viele unterschiedliche Arten monodisperser sphärischer Nanokristalle mit einstellbaren Partikelgrößen und -zusammensetzungen erhalten. Hierzu wurden zahlreiche chemische Syntheseverfahren eingesetzt: schlagartige Keimbildung mit anschließendem Alterungsprozess, thermische Zersetzung von Metall-Tensid-Komplexen, nichthydrolytische Sol-Gel-Reaktionen, zersetzende Reifung und Polyolprozesse. Um zu allgemein anwendbaren Synthesemethoden für monodisperse

Nanokristalle verschiedener Materialien zu gelangen, bedarf es noch zahlreicher Studien zum Mechanismus von Keimbildung und Wachstum bei der Partikelbildung. Da vielfältige monodisperse Nanokristalle aus unterschiedlichen Materialien schon jetzt zugänglich sind, kann die Untersuchung ihrer größenabhängigen Charakteristika beginnen. Die Synthese von monodispersen Nanokristallen aus Silicium, Mischoxiden und dotierten Materialien sowie von monodispersen Kern-Schale-Materialien bereitet noch Probleme. Es mögen wohl einige Beispiele für die Bildung von Nanokristallen vorliegen, monodisperse Produkte wurden aber nur selten beschrieben.

Intensiv erforscht wurde auch die Anordnung monodisperser Nanokristalle zu zwei- und dreidimensionalen Übergittern. Diese Nanopartikel-Organisate bieten neuartige physikalische Eigenschaften, die sich aus den Wechselwirkungen im Partikelkollektiv ergeben und für Anwendungen in Magnetspeichern und elektronischen Funktionseinheiten interessant sind.^[151,29q,47,48,51b]

Monodisperse Nanokristalle werden mit wichtigen Anwendungen auf breit gefächerten Gebieten wie der Informationstechnologie, der Biotechnologie und der Energie- und Umwelttechnologie in Verbindung gebracht. Nanokristalle werden schon in biomedizinischen Anwendungen genutzt:^[152] Magnetische Nanokristalle dienen als Kontrastmittel in der Kernspintomographie, als magnetische Trägerpartikel in Wirkstoff-Transportsystemen, als Biosensoren und zur Trennung von Biomolekülen.^[153] Halbleiternanokristalle werden als Fluoreszenzsonden zur Markierung und Bildgebung von Zellen eingesetzt.^[90d,e,i,154] Oligonucleotidstränge auf Goldnanopartikeln erkennen komplementäre DNA-Stränge, und Farbänderungen infolge einer Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanzbanden beim Übergang von isolierten Nanopartikeln zu Aggregaten zeigen das Bindungsereignis an.^[155]

Monodisperse Nanokristalle wurden zumeist in organischen Medien synthetisiert, doch die Übertragung auf die wässrige Phase und eine weitere Funktionalisierung sind außerordentlich wichtig für eine verbreitete biomedizinische Anwendung.^[156] Die Immobilisierung monodisperser Nanokristalle in geeigneten Matrices spielt eine entscheidende Rolle für den gezielten Wirkstofftransport und die multimodale Bildgebung.^[157] Schlussendlich sollte auch die Synthese in großem Maßstab weiterentwickelt werden, um einen ausreichenden Nachschub an monodispersen Nanokristallen für alle diese Anwendungsfelder sicherzustellen.^[18a]

Abkürzungen

1-PrOH	1-Propanol
Ac	Acetat
ACA	1-Adamantancarbonsäure
acac	Acetylacetonat
AOT	Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat
BA	1-Benzoylacetat
C ₁₂ SH	Dodecanthiol
C ₁₆ SH	Hexadecanthiol
C ₁₈ SH	Octadecanthiol
C ₈ SH	Octanthiol

cod	1,5-Cyclooctadien
cot	1,3,5-Cyclooctatrien
Cp	Cyclopentadienyl
Cup	Kupferron
DA	Decansäure
dba	Dibenzylidenacetone
DDA, C ₁₂ NH ₂	Dodecylamin
EG	Ethylenglycol
HDA, C ₁₆ NH ₂	Hexadecylamin
HDAC	Hexadecylammoniumchlorid
HDD	Hexadecandiol
LA	Laurinsäure
OAm	Oleylamin
ODA, C ₁₈ NH ₂	Octadecylamin
ODE	1-Octadecen
OE	Dioctylether
OLEA	Oleinsäure
PE	Diphenylether
PVP	Poly(vinylpyrrolidon)
SA	Stearinsäure
TBAB	Tetrabutylammonium-tetrahydridoborat
TBP	Tributylphosphan
TDPA	Tetradecylphosphonsäure
TMNO	Trimethylamin- <i>N</i> -oxid
TMPPA	Bis(2,2,4-trimethylphenyl)phosphansäure
TOA	Trioctylamin
TOP	Trioctylphosphan
TOPO	Trioctylphosphinoxid

Wir danken dem Koreanischen Ministerium für Wissenschaft und Technologie für finanzielle Unterstützung durch das National Creative Research Initiative Program of the Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF).

Eingegangen am 3. August 2006
Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Mannheim

- [1] a) G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2001**; c) A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 653; d) J. H. Fendler, *Nanoparticles and Nanostructured Films*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; e) T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927.
- [2] a) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989; b) D. E. Spiliotis, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *193*, 29; c) R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley-Interscience, New York, **1999**.
- [3] a) Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353; b) Themenheft zu Nanodrähten: *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 351; c) H. J. Fan, P. Werner, M. Zacharias, *Small* **2006**, *2*, 700; d) Y.-w. Jun, J.-s. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3414; e) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025; f) S. Kumar, T. Nann, *Small* **2006**, *2*, 316; g) Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, *437*, 664; h) S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209.
- [4] a) T. Sugimoto, *Monodispersed Particles*, Elsevier, Amsterdam, **2001**; b) T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *28*, 65.
- [5] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- [6] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3343.
- [7] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.
- [8] J. W. Mullin, *Crystallization*, 3. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [9] a) T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7665; b) L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826.
- [10] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226.
- [11] a) R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 218; b) H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3481.
- [12] a) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706; b) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- [13] a) G. Schmid, N. Klein, B. Morun, A. Lehnert, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1175; b) M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 91; c) M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolarov, I. I. Moiseev, D. I. Kochubey, V. A. Likhonolov, A. L. Chuvilin, K. I. Zamaraev, *J. Mol. Catal.* **1989**, *53*, 315; d) J. D. Aiken III, Y. Lin, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *114*, 29; e) M. A. Watzky, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10382; f) I. L. Garzón, K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1600.
- [14] a) T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science* **1995**, *267*, 1476; b) S. Behrens, M. Bettenhausen, A. C. Deveson, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Lohde, U. Woggon, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2215; c) V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2354.
- [15] R. Jose, N. U. Zhanpeisov, H. Fukumura, Y. Baba, M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 629.
- [16] a) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2313; b) H. Yu, P. C. Gibbons, K. F. Kelton, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9198; c) J. Park, E. Lee, N. M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2872; d) J. P. Wilcoxon, P. P. Provencio, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6402.
- [17] a) D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 207; b) J. Hambrock, R. Becker, A. Birkner, J. Weiß, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2002**, 68; c) N. R. Jana, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14280.
- [18] a) J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891; b) W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, J. T. Park, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 795; c) W. W. Yu, J. C. Falkner, C. T. Yavuz, V. L. Colvin, *Chem. Commun.* **2004**, 2306; d) J. Joo, H. B. Na, T. Yu, J. H. Yu, Y. W. Kim, F. Wu, J. Z. Zhang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11100.
- [19] a) C. R. Bullen, P. Mulvaney, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2303; b) M. Tiemann, Ö. Weiß, J. Hartikainen, F. Marlow, M. Lindén, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2113; c) S. Asokan, K. M. Krueger, A. Alkhalil, A. R. Carreon, Z. Mu, V. L. Colvin, N. V. Mantzaris, M. S. Wong, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2000; d) J. van Embden, P. Mulvaney, *Langmuir* **2005**, *21*, 10226.
- [20] a) M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 477; b) A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933.
- [21] a) W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854; b) O. Schmelz, A. Mews, T. Basché, A. Herrmann, K. Müllen, *Langmuir* **2001**, *17*, 2861.

- [22] C. de Mello Donega, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, *1*, 1152.
- [23] Y. De Smet, L. Deriemaeker, R. Finsy, *Langmuir* **1997**, *13*, 6884.
- [24] Die Keimbildungsgeschwindigkeit wurde mit Gleichung (4) berechnet und die Wachstumsgeschwindigkeit mit Gleichung (23). $\alpha = 0.5$, $V_m = 3.29 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $C_{s,eq}^0 = 1 \text{ mol m}^{-3}$, $K = 0.1$, $r_0 = 0.5 \text{ nm}$; das Volumen der Reaktionslösung betrug $1.66 \times 10^{-19} \text{ m}^3$. Die Parameter S , T , γ , A , D und Δt wurden in den einzelnen Simulationen variiert, wie im Text erläutert. Als Simulationsprogramm diente die Software Matlab 6.5.
- [25] H. Reiss, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 482.
- [26] a) D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278; b) D. V. Talapin, A. L. Rogach, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5782.
- [27] a) T. J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone, A. Agrawal, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1613; b) J. Joo, T. Yu, Y. W. Kim, H. M. Park, F. Wu, J. Z. Zhang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6553; c) S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325.
- [28] a) G. Herzer, *IEEE Trans.* **1989**, *MAG-25*, 3327; b) I. Skorvaneck, R. C. O'Handley, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140*, 467.
- [29] a) N. Moumen, M. P. Pileni, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1128; b) A. T. Ngo, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 276; c) C. Petit, A. Taleb, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 259; d) C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6263; e) A. J. Rondinone, A. C. S. Samia, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7919; f) A. J. Rondinone, A. C. S. Samia, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6876; g) C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1141; h) Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, P. Stroev, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2209; i) J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 9288; j) Z. J. Zhang, Z. L. Wang, B. C. Chakoumakos, J. S. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1800; k) C. Y. Hong, I. J. Jang, H. E. Horng, C. J. Hsu, Y. D. Yao, H. C. Yang, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 4275; l) E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 5175; m) C. R. Vestal, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9828; n) Y. Lalatonne, J. Richardi, M. P. Pileni, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 121; o) N. Feltin, M. P. Pileni, *Langmuir* **1997**, *13*, 3927; p) A. T. Ngo, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 53; q) I. Lisiecki, P. A. Albouy, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 712; r) N. Mounmen, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1867.
- [30] a) Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *146*, 38; b) J. P. Chen, K. M. Lee, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 5876; c) S. Sun, C. B. Murray, H. Doyle, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, *577*, 385.
- [31] a) S. J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8581; b) N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M. J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 565; c) F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5213; d) F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4286; e) V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115; f) X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Nature* **2005**, *437*, 121.
- [32] a) T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798; b) J. Park, E. Kang, C. J. Bae, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, H. M. Park, T. Hyeon, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13598.
- [33] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145.
- [34] B. V. Enustun, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3317.
- [35] M. P. Pileni, B. W. Ninham, T. Gulik-Krzywicki, J. Tanori, I. Lisiecki, A. Filankembo, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1358.
- [36] M. Maillard, S. Giorgio, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1084.
- [37] a) M. P. Pileni, *Langmuir* **1997**, *13*, 3266; b) M. P. Pileni, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 145.
- [38] D. Ingert, M. P. Pileni, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 136.
- [39] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jaussen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312.
- [40] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 454.
- [41] a) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, **1990**; b) A. Vioux, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2292.
- [42] a) C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 47; b) C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, T. A. Betley, *MRS Bull.* **2001**, *26*, 985.
- [43] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2187.
- [44] C. Petit, A. Taleb, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1805.
- [45] C. Petit, T. Cren, D. Roditchev, W. Sacks, J. Klein, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1198.
- [46] a) D. Farrell, S. A. Majetich, J. P. Wilcoxon, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11022; b) S. Peng, C. Wang, J. Xie, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10676.
- [47] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **2004**, *303*, 821.
- [48] a) E. Shevchenko, D. Talapin, A. Kornowski, F. Wiehorst, J. Koetzler, M. Haase, A. Rogach, H. Weller, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 287; b) L. C. Varanda, M. Jafellicci, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11062; c) S. Sun, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 393.
- [49] M. Chen, J. P. Liu, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8394.
- [50] C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, X. Yang, D. Weller, A. G. Roy, M. Tanase, D. Laughlin, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6121.
- [51] a) E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11480; b) E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, Ö. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9090.
- [52] M. Chen, D. E. Nikles, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8477.
- [53] M. Chen, D. E. Nikles, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 211.
- [54] a) J. I. Park, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5743; b) W.-r. Lee, M. G. Kim, J.-r. Choi, J.-I. Park, S. J. Ko, S. J. Oh, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16090.
- [55] J. Rockenberger, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11595.
- [56] Y. Matsui, K. Nishio, H. Masuda, *Small* **2006**, *2*, 522.
- [57] K. Woo, J. Hong, S. Choi, H. W. Lee, J. P. Ahn, C. S. Kim, S. W. Lee, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2814.
- [58] T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S. S. Lee, Y. W. Kim, B. H. Park, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6831.
- [59] E. Kang, J. Park, Y. Hwang, M. Kang, J. G. Park, T. Hyeon, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13932.
- [60] T. Fried, G. Shemer, G. Markovich, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1158.
- [61] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8204.
- [62] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 273.
- [63] H. Zeng, P. M. Rice, S. X. Wang, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11458.
- [64] Q. Song, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6164.
- [65] N. R. Jana, Y. Chen, X. Peng, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3931.
- [66] a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737; b) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49; c) S. G. Yan, J. S. Prieskorn, Y. J. Kim, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10871; d) P. V. Kamat, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 267; e) Y. Cho, W. Choi, C. H. Lee, T. Hyeon, H. I. Lee, *Environ. Sci. Technol.*

- 2001**, 35, 2988; f) K. Iuchi, Y. Ohko, T. Tatsuma, A. Fujishima, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1165.
- [67] a) J. Lin, Y. Lin, P. Liu, M. J. Mezziani, L. F. Allard, Y. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11 514; b) C. Feldmann, H. O. Jungk, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 359; c) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1307; d) Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L. Peng, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1208.
- [68] a) T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, A. Chemseddine, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8052; b) A. Chemseddine, T. Moritz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 235.
- [69] S. O'Brien, L. Brus, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12085.
- [70] J. Tang, J. Fabbri, R. D. Robinson, Y. Zhu, I. P. Herman, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1336.
- [71] J. Joo, S. G. Kwon, J. H. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1873.
- [72] M. L. Kahn, M. Monge, E. Snoeck, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Small* **2005**, 1, 221.
- [73] L. Gou, C. J. Murphy, *Nano Lett.* **2003**, 3, 231.
- [74] S. U. Son, I. K. Park, J. Park, T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2004**, 778.
- [75] M. Yin, C. K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J. T. Koberstein, Y. Zhu, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9506.
- [76] M. Yin, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10180.
- [77] W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, B. Kim, S. J. Oh, J. T. Park, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1115.
- [78] X. Sun, Y. W. Zhang, R. Si, C. H. Yan, *Small* **2005**, 1, 1081.
- [79] F. X. Redl, C. T. Black, G. C. Papaefthymiou, R. L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, C. B. Murray, S. P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14583.
- [80] T. He, D. Chen, X. Jiao, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 737.
- [81] a) J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Kim, J. Kim, K. W. Kim, H. J. Noh, J. H. Park, C. Bae, J. G. Park, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 429; b) I. S. Lee, N. Lee, J. Park, B.-H. Kim, Y.-W. Yi, T. Kim, T. K. Kim, I. H. Lee, S. R. Paik, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10658.
- [82] S. U. Son, Y. Jang, K. Y. Yoon, C. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2005**, 86.
- [83] K. Soulantica, A. Maisonnat, M. C. Fromen, M. J. Casanove, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1945.
- [84] K. Soulantica, A. Maisonnat, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 448.
- [85] Q. Liu, W. Lu, A. Ma, J. Tang, J. Lin, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5276.
- [86] Y. C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7456.
- [87] R. Si, Y. W. Zhang, L. P. You, C. H. Yan, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3256.
- [88] T. Yu, J. Joo, Y. I. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7411.
- [89] E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 515.
- [90] a) J. Hu, L. S. Li, W. Yang, L. Manna, L. W. Wang, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, 292, 2060; b) V. C. Sundar, H. J. Eisler, M. G. Bawendi, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 739; c) N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, U. Banin, *Science* **2002**, 295, 1506; d) M. P. Brunchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, 281, 2013; e) W. C. Chan, S. Nie, *Science* **1998**, 281, 2016; f) M. Achermann, M. A. Petruska, S. Kos, D. L. Smith, D. D. Koleske, V. I. Klimov, *Nature* **2004**, 429, 642; g) W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, 295, 2425; h) R. D. Schaller, V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 186601; i) A. P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **2004**, 22, 47; j) S. Kim, Y. T. Lim, E. G. Soltész, A. M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J. A. Parker, T. Mihaljevic, R. G. Laurence, D. M. Dor, L. H. Cohn, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni, *Nat. Biotechnol.* **2004**, 22, 93.
- [91] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3655.
- [92] a) Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 183; b) L. Qu, Z. A. Peng, X. Peng, *Nano Lett.* **2001**, 1, 333; c) W. W. Yu, X. Peng, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2368.
- [93] I. Mekis, D. V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7454.
- [94] J. Jasieniak, C. Bullen, J. van Embden, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20665.
- [95] Y. A. Yang, H. Wu, K. R. Williams, Y. C. Cao, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6712.
- [96] a) J. M. Pietryga, R. D. Schaller, D. Werder, M. H. Stewart, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11 752; b) W. Lu, J. Fang, K. L. Stokes, J. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11 798; c) B. L. Wehrenberg, C. Wang, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10634; d) W. W. Yu, J. C. Falkner, B. S. Shih, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3318; e) L. S. Li, N. Pradhan, Y. Wang, X. Peng, *Nano Lett.* **2004**, 4, 2261.
- [97] N. Pradhan, S. Efrima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2050.
- [98] B. K. H. Yen, A. Günther, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5447.
- [99] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12567.
- [100] R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basché, A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7480.
- [101] D. Pan, Q. Wang, S. Jiang, X. Ji, L. An, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 176.
- [102] Y. C. Cao, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14 336.
- [103] J. H. Yu, J. Joo, H. M. Park, S. I. Baik, Y. W. Kim, S. C. Kim, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5662.
- [104] R. Xie, X. Zhong, T. Basché, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2741.
- [105] J. S. Steckel, S. Coe-Sullivan, V. Bulović, M. G. Bawendi, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1862.
- [106] A. J. Houtepen, K. Rolf, D. Vanmaekelbergh, J. Meeldijk, S. G. Hickey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6792.
- [107] L. Cademartiri, G. von Freymann, A. C. Arsenault, J. Bertolotti, D. S. Wiersma, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Small* **2005**, 1, 1184.
- [108] T. H. Larsen, M. Sigman, A. Ghezelbash, R. C. Doty, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5638.
- [109] M. B. Sigman, A. Ghezelbash, T. Hanrath, A. E. Saunders, F. Lee, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16050.
- [110] H. T. Zhang, G. Wu, X. H. Chen, *Langmuir* **2005**, 21, 4281.
- [111] Z. Liu, J. Liang, D. Xu, J. Lu, Y. Qian, *Chem. Commun.* **2004**, 2724.
- [112] Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, 304, 711.
- [113] J. R. Heath, J. J. Shiang, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 65.
- [114] a) O. I. Mičić, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4966; b) O. I. Mičić, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7754.
- [115] a) O. I. Mičić, J. Sprague, Z. Lu, A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 3150; b) D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12 659.
- [116] a) D. Battaglia, X. Peng, *Nano Lett.* **2002**, 2, 1027; b) D. W. Lucey, D. J. MacRae, M. Furis, Y. Sahoo, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3754.
- [117] S. Xu, S. Kumar, T. Nann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1054.
- [118] A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 1432.

- [119] Y. Cao, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9692.
- [120] a) M. T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165; b) M. Zhao, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 364; c) S.-A. Lee, K.-W. Park, B.-K. Kwon, Y.-E. Sung, *J. Ind. Eng. Chem.* **2003**, *9*, 63; d) K.-W. Park, Y.-E. Sung, *J. Ind. Eng. Chem.* **2006**, *12*, 165.
- [121] a) M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293; b) R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, C. A. Mirkin, *Science* **1997**, *277*, 1078; c) Y. W. C. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin, *Science* **2002**, *297*, 1536; d) S. J. Park, T. A. Taton, C. A. Mirkin, *Science* **2002**, *295*, 1503; e) C. M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4128.
- [122] a) G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709; b) H. Bönemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455; c) G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, New York, **1994**; d) G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081; e) G. Schmid, M. Bäuml, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 179.
- [123] a) M. Brust, A. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801; b) M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1655; c) I. Hussain, S. Graham, Z. Wang, B. Tan, D. C. Sherrington, S. P. Rannard, A. I. Cooper, M. Brust, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16398; d) N. Zheng, J. Fan, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6550.
- [124] a) A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27; b) S. Chen, K. Huang, J. A. Stearns, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 540.
- [125] T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2719.
- [126] a) S. I. Stoeva, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, I. Dragieva, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2305; b) B. L. V. Prasad, S. L. Stoeva, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 935; c) B. L. V. Prasad, S. L. Stoeva, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Langmuir* **2002**, *18*, 7515.
- [127] a) S. L. Stoeva, B. L. V. Prasad, S. Uma, S. P. K. Stoimenov, V. Zaikovskiy, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7441; b) X. M. Lin, G. M. Wang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5488; c) X. M. Lin, H. M. Jaeger, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3353.
- [128] A. B. Smetana, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, A. A. Ponce, B. Mwale, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2155.
- [129] a) N. Toshima, Y. T. Yonezawa, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1179; b) N. Toshima, K. Hirakawa, *Polymer J.* **1999**, *31*, 1127.
- [130] Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176.
- [131] S. H. Im, Y. T. Lee, B. Wiley, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2154.
- [132] a) J. Chen, B. Wiley, Z. Y. Li, D. Campbell, F. Saeki, H. Cang, L. Au, J. Lee, X. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2255; b) Y. Sun, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3892; c) H. Cang, T. Sun, J. Chen, B. Wiley, Z. Y. Li, Y. Xia, X. Li, *Opt. Lett.* **2005**, *30*, 3048.
- [133] F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. Yang, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3673.
- [134] A. Tao, P. Sinsermsuksakul, P. Yang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4597.
- [135] X. Z. Lin, X. Teng, H. Yang, *Langmuir* **2003**, *19*, 10081.
- [136] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 594.
- [137] P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake, N. Toshima, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9673.
- [138] T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2367.
- [139] J. Chen, T. Herricks, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2589.
- [140] Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, S. Aloni, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7332.
- [141] a) Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, Y. Yin, Z. Y. Li, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1237; b) Y. Xiong, B. Wiley, J. Chen, Z. Y. Li, Y. Yin, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7913; c) Y. Xiong, J. M. McLellan, J. Chen, Y. Yin, Z. Y. Li, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17118.
- [142] H. Song, F. Kim, S. Connor, G. A. Somorjai, P. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 188.
- [143] J. D. Hoefelmeyer, K. Niesz, G. A. Somorjai, T. D. Tilley, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 435.
- [144] S. W. Kim, J. Park, Y. Jang, Y. Chung, S. Hwang, T. Hyeon, Y. W. Kim, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1289.
- [145] S. U. Son, Y. Jang, K. Y. Yoon, E. Kang, T. Hyeon, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1147.
- [146] S. U. Son, Y. Jang, J. Park, H. B. Na, H. M. Park, H. J. Yun, J. Lee, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5026.
- [147] a) K. Pelzer, O. Vidoni, K. Philippot, B. Chaudret, V. Collière, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 118; b) C. Pen, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecanate, M. J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584.
- [148] a) G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 486; b) N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, L. Poul, D. Veautier, M. M. Chehimi, C. Mangeney, F. Villain, F. Fiévet, *Langmuir* **2005**, *21*, 6788.
- [149] C. Pan, F. Dassenoy, M. J. Casanove, K. Philippot, C. Amiens, P. Lecante, A. Mosset, B. Chaudret, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10098.
- [150] C. A. Stowell, B. A. Korgel, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1203.
- [151] a) E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3620; b) J. J. Urban, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3248; c) E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, *439*, 55; d) E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, S. O'Brien, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8741; e) F. X. Redl, K.-S. Cho, C. B. Murray, S. O'Brien, *Nature* **2003**, *423*, 968; f) A. Courty, A. Mermet, P. A. Albouy, E. Duval, M. P. Pileni, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 395; g) A. Courty, C. Fermon, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 254; h) J. Legrand, A. T. Ngo, C. Petit, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 58; i) A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Science* **2006**, *312*, 420; j) H. Y. Fan, K. Yang, D. Boye, T. Sigmon, K. Malloy, H. Xu, G. P. Lopez, C. Brinker, *Science* **2004**, *304*, 567; k) H. Y. Fan, E. Leve, J. Gabaldon, A. Wright, R. E. Haddad, C. J. Brinker, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2587.
- [152] a) C. M. Niemeyer, C. A. Mirkin, *Nanobiotechnology: Concepts, Applications and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) J. Wang, *Small* **2005**, *1*, 1036.
- [153] a) R. Weissleder, K. Kelly, E. Y. Sun, T. Shtatland, L. Josephson, *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23*, 1418; b) J. W. M. Bulte, S. C. Zhang, P. van Gelderen, V. Herynek, E. K. Jordan, I. D. Duncan, J. A. Frank, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 15256; c) Y. W. Jun, Y. M. Huh, J. S. Choi, J. H. Lee, H. T. Song, S. Kim, S. Yoon, K. S. Kim, J. S. Shin, J. S. Suh, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5732; d) H. Gu, P. L. Ho, K. W. T. Tsang, L. Wang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15702; e) C. Xu, K. Xu, H. Gu, X. Zhong, Z. Guo, R. Zheng, X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3392; f) J. Won, M. Kim, Y. W. Yi, Y. H. Kim, N. Jung, T. K. Kim, *Science* **2005**, *309*, 121; g) C. Xu, K. Xu, H. Gu, R. Zheng, H. Liu, X. Zhang, Z. Guo, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9938.
- [154] a) B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Libchaber, *Science* **2002**, *298*, 1759; b) I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 435; c) X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gamb-

- hir, S. Weiss, *Science* **2005**, *307*, 538; d) J. M. Klostaneec, W. C. W. Chan, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1953.
- [155] a) T. A. Taton, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *Science* **2000**, *289*, 1757; b) J. M. Nam, C. S. Thaxton, C. A. Mirkin, *Science* **2003**, *301*, 1884.
- [156] a) T. Pellegrino, S. Kudera, T. Liedl, A. M. Javier, L. Manna, W. J. Parak, *Small* **2005**, *1*, 49; b) Challa S. S. R. Kumar, *Bio-functionalization of Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [157] a) J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, Y. Jang, S. W. Kim, K. An, J. H. Yu, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4789; b) J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, J. H. Yu, B. C. Kim, K. An, Y. Hwang, C. H. Shin, J. G. Park, J. Kim, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 688; c) J. Kim, S. Park, J. E. Lee, S. M. Jin, J. H. Lee, I. S. Lee, I. Yang, J.-S. Kim, S. K. Kim, M.-H. Cho, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7754.

Erlebnis Wissenschaft

... für alle die mehr wissen wollen

Emsley, J.
Liebe, Licht und Lippenstift
Das Beste von John Emsley
 2007. VIII, 232 Seiten. Broschur.
 € 19,90/sFr 32,-. ISBN 978-3-527-31638-0

Sie wollten schon immer wissen, warum Schokolade so unwiderstehlich ist? Sie möchten mehr über den schlimmsten Gestank der Welt erfahren? Ihnen kann geholfen werden: ein Best of unseres Erfolgsautors John Emsley. Keiner beschreibt so packend und eingängig die Chemie unseres Alltags!

Ball, P.
Brillante Denker, kühne Pioniere
Zehn bahnbrechende Entdeckungen
 2007. X, 233 Seiten. Gebunden.
 € 24,90/sFr 40,-. ISBN 978-3-527-31680-9

Worin liegt die Schönheit eines chemischen Experiments? Und was ist das überhaupt: ein Experiment? Auf solch grundlegende Fragen

antwortet Erfolgsautor Philip Ball. Seine Top 10 der experimentellen Entdeckungen zeigen wie sich die Schönheit in der Chemie darstellen lässt.

Zankl, H. et al.
Potzblitz Biologie
Die Höhlenabenteuer von Rita und Robert

2007. VI, 264 Seiten. Gebunden.
 € 24,90/sFr 40,-. ISBN 978-3-527-31754-7
 Dieses Buch bietet mehr als nur eine spannende Geschichte für Kinder und Jugendliche. Es entführt Leser und Zuhörer auf einen lehrreichen Streifzug durch die unterschiedlichsten naturwissenschaftlichen Phänomene.

 **WILEY-VCH**
 WILEY-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim
 Fax: +49 (0) 6201-60 61 84 · service@wiley-vch.de
www.wiley-vch.de/erlebnis-wissenschaft

Kinder-/Jugendbuch ab 10 Jahren

*Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland

34753704_ah