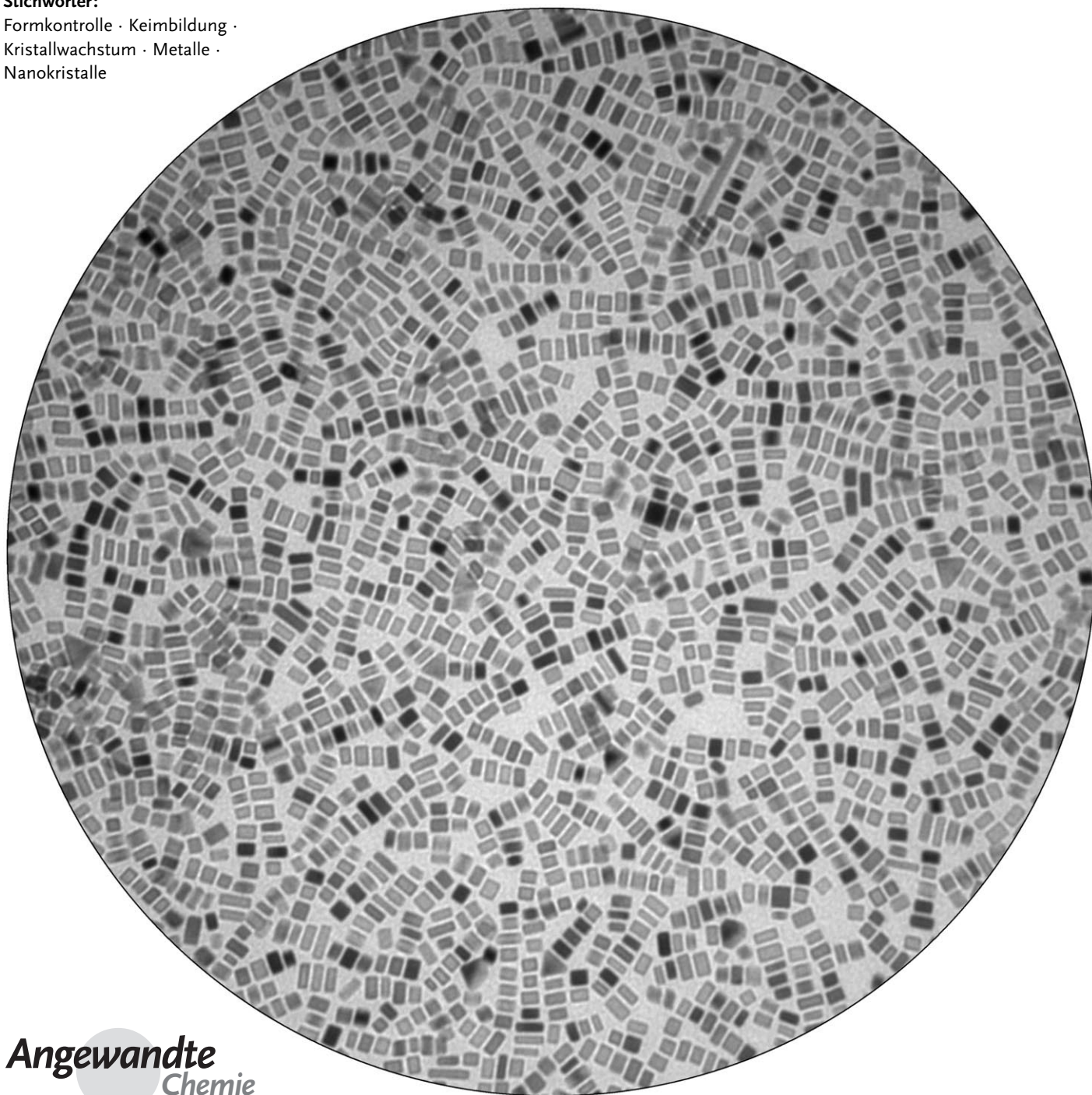


Formkontrolle bei der Synthese von Metall-nanokristallen: einfache Chemie, komplexe Physik?

Younan Xia,* Yujie Xiong, Byungkwon Lim und Sara E. Skrabalak

Stichwörter:

Formkontrolle · Keimbildung ·
Kristallwachstum · Metalle ·
Nanokristalle



Nanokristalle sind von grundlegender Bedeutung in der modernen Wissenschaft und Technologie. Die Eigenschaften eines Nanokristalls lassen sich über seine Form beeinflussen und auf eine bestimmte Anwendung hin zuschneiden. Ziel dieses Aufsatzes ist es, einen umfassenden Überblick über den aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet der formkontrollierten Synthese von Metallnanokristallen zu geben. Nach einer kurzen Einleitung über die Prinzipien von Kristallkeimbildung und -wachstum diskutieren wir einzelne Arten von Nanokristallformen und betrachten verschiedene experimentelle Parameter, über die die Keimbildung und das Wachstum von Metallnanokristallen in der Lösungssynthese gezielt manipuliert werden kann. Wir erläutern diese Methoden anhand von Beispielen, wo zumindest ein Grundverständnis für die beobachtete Formkontrolle vorhanden ist. Schließlich stellen wir Anwendungen vor, bei denen die Formkontrolle von Metallnanokristallen ein entscheidender Faktor ist, und beenden den Aufsatz mit einem persönlichen Ausblick auf künftig zu erwartende Entwicklungen auf diesem Gebiet.

1. Einleitung

Nanokristalle sind Kristalle, die in wenigstens einer Raumrichtung eine Abmessung zwischen 1 und 100 nm haben.^[1] Das Kristallgitter eines Nanokristalls besteht nur aus einer einzelnen Domäne, sodass keine Komplikationen durch Korngrenzen auftreten. Gründe für das wachsende Interesse an Nanokristallen sind ihre besondere Stellung als Bindeglied zwischen Atomen und makroskopischen Festkörpern, ihre faszinierenden Eigenschaften und die sich daraus ergebenden Anwendungsmöglichkeiten.^[2] Die Fähigkeit, solche winzigen Kristalle herstellen zu können, ist für die Entwicklung vieler Wissenschafts- und Technologiefelder von zentraler Bedeutung. Grundsätzlich ist das „Einsperren“ von Elektronen in einen Nanokristall die wirksamste Methode, um elektronische, optische und magnetische Eigenschaften eines festen Materials zu manipulieren. Aus diesem Grund waren Nanokristalle ein ausgezeichnetes Studienobjekt bei der Entdeckung und Untersuchung von Größenquantisierungseffekten wie gequantelter Anregung,^[3] Coulomb-Blockade,^[4] Metall-Isolator-Übergang^[5] und Superparamagnetismus.^[6] Eine besondere Rolle im Bereich der anorganischen Festkörper spielen die Metalle. Die meisten Metalle kristallisieren in der gleichen kubisch dichtesten Packung (cubic close-packed, ccp), einem leicht zu charakterisierenden kubisch-flächenzentrierten (fcc-)Gitter. Wegen ihrer zahlreichen nützlichen Eigenschaften finden Metalle eine breite Anwendung in der Katalyse,^[7] Elektronik,^[8] Fotografie,^[9] Datenspeicherung^[10] und anderen Bereichen.^[11] Gegenwärtig erforscht man neue Anwendungen z.B. für die Photonik,^[12] Sensortechnik,^[13] Bildgebung^[14] und Medizin.^[15] Bei den meisten dieser Anwendungen kommt es darauf an, dass die Metalle fein verteilt vorliegen, und zwar vorzugsweise als Nanokristalle mit exakt kontrollierten Eigenschaften.

Die Eigenschaften eines Metallnanokristalls werden von einer Reihe physikalischer Parameter wie Größe, Form, Zu-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	63
2. Keimbildung: Die Geburt einer neuen Phase	66
3. Die Entwicklung von Kristallisationskernen zu Kristallkeimen	69
4. Die Entwicklung von Kristallkeimen zu Nanokristallen	72
5. Fallstudien verschiedener Metalle	76
6. Formstabilität	93
7. Anwendungsbezogene Eigenschaften durch formkontrollierte Synthese	94
8. Zusammenfassung und Ausblick	100

sammensetzung und Struktur (z. B. kompakt oder hohl) bestimmt. Grundsätzlich können die Eigenschaften eines Metallnanokristalls über jeden einzelnen dieser Parameter zu rechtsgeschnitten und genau abgestimmt werden. Allerdings hängt der Spielraum, der für eine Eigenschaftsänderung zur Verfügung steht, jeweils stark vom spezifischen Parameter ab. Was z. B. die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) und die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) von Au- oder Ag-Nanokristallen betrifft, haben rechnergestützte und experimentelle Studien gezeigt, dass Zahl, Position und Intensität der LSPR-Werte bzw. der Spektralbereich und die Polarisationsabhängigkeit für den effektiven Molekülnachweis mittels SERS in erster Linie von der Form und Struktur des Nanokristalls abhängen.^[16]

Auch ist allgemein bekannt, dass sich die katalytische Aktivität eines Metallnanokristalls steigern lässt, indem man ihn verkleinert.^[17] Die Selektivität wird allerdings vornehmlich von der Packung der Atome auf der Oberfläche oder den Begrenzungsflächen des Nanokristalls bestimmt.^[18] So kann Pt verschiedene Arten chemischer Reaktionen selektiv katalysieren, wobei die {100}-Flächen für Reaktionen von H₂ und die {210}-Flächen für Reaktionen von CO am aktivsten

[*] Prof. Y. Xia, Dr. B. Lim
Department of Biomedical Engineering, Washington University
St. Louis, MO 63130-4899 (USA)
Fax: (+1) 314-935-7448
E-Mail: xia@biomed.wustl.edu
Dr. Y. Xiong, Dr. S. E. Skrabalak
Department of Chemie, University of Washington
Seattle, WA 98195-1700 (USA)

sind.^[19] Naturgemäß besteht ein starker Zusammenhang zwischen den auf einem Nanokristall vorhandenen Facetten und seiner Form. Die hier angeführten sowie zahlreiche weitere Beispielen belegen die Bedeutung der Formkontrolle für die effiziente Anwendung von Metallnanokristallen.

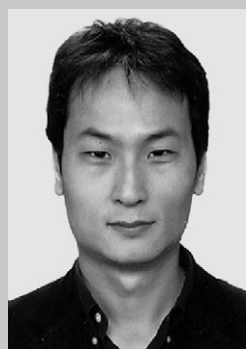
In den letzten zehn Jahren wurden viele Formen von Metallnanokristallen hergestellt: Sphäroide, Würfel, Kuboktaeder, Oktaeder, Tetraeder, regelmäßige Bipyramiden, Dektaeder, Ikosaeder, dünne Plättchen mit dreieckigem, sechseckigem oder kreisförmigem Umriss und Stäbchen oder Drähte mit kreisförmigem, quadratischem, rechteckigem, fünf- oder achteckigem Querschnitt. Aus Platzgründen beschränken wir uns hier auf Herstellungsverfahren aus der Lösungsphase. Nach dem Theorem von Wulff^[20] nimmt der Einkristall eines fcc-Metalls in einem Inertgas oder im Vakuum als Gleichgewichtsform die Form eines Wulff-Polyeders (eines abgestumpften Oktaeders) an (dieses gilt aber streng genommen nur bei 0 K). Diese Vorhersage ist für einige Metallen experimentell bestätigt worden.^[21] In der Lösungsphase bildet das Produkt jedoch oft eine Form aus, die sich vom Wulff-Polyeder drastisch unterscheidet. Diese Beobachtung kann mit verschiedenen Szenarien erklärt werden: 1) Während der Synthese werden die Gleichgewichtsbedingungen niemals erreicht. 2) Die Oberflächenenergien der verschiedenen Kristallflächen verändern sich im Vergleich zum Vakuum durch anisotrope Wechselwirkungen mit einem Liganden, mit Verunreinigungen oder mit dem Lösungsmittel. 3) Durch Keimbildung und Wachstum entstandene Zwillingsdefekte führen zu Formen wie Dekaedern

und Ikosaedern, deren freie Gesamtenergie geringer ist als die des Wulff-Polyeders. 4) Die Synthese wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Für die formkontrollierte Herstellung von Metallnanokristallen folgt daher, dass Synthesen in der Lösungsphase leistungsfähiger und vielseitiger, aber auch komplizierter sind als Synthesen in der Dampfphase.

Die erste dokumentierte Synthese von Metallnanopartikeln in der Lösungsphase geht auf die 50er Jahre des 19. Jahrhunderts zurück, als Michael Faraday seine berühmten Au-Kolloide durch die Reduktion von Goldchlorid mit Phosphor in Wasser herstellte.^[22] Seitdem wurden viele Herstellungsmethoden für Metallkolloide in der Lösungsphase entwickelt, aber die meisten der auf diese Weise erzeugten Proben sind mangelhaft und weisen z.B. eine polydisperse Größenverteilung und schlecht definierte Formen auf. Erst im letzten Jahrzehnt entwickelte sich die Synthese in der Lösungsphase zu einer leistungsfähigen Herstellungsmethode für Metallnanokristalle mit ausreichender Qualität für die Untersuchung von Form-Eigenschafts-Beziehungen. Entsprechend stammen die meisten Literaturbeispiele in diesem Aufsatz auch aus der Zeit ab dem Jahr 2000. Länger zurückliegende Arbeiten über Metallnanopartikel wurden bereits in den 80er und 90er Jahren in einigen ausgezeichneten Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[23] Des weiteren beschränken wir uns auf solche Systeme, bei denen die beobachtete Formkontrolle bereits hinreichend gut verstanden ist oder deren Syntheseprotokolle sich zumindest als reproduzierbar erwiesen haben (Tabelle 1).



Younan Xia wurde 1965 in Jiangsu, China, geboren. Er studierte physikalische Chemie an der University of Science and Technology of China (B.S. 1987) sowie anorganische Chemie an der University of Pennsylvania bei Prof. A. G. MacDiarmid (M.S. 1993) und promovierte 1996 an der Harvard University bei Professor G. M. Whitesides in physikalischer Chemie. 1997 wurde er Assistant Professor für Chemie an der University of Washington in Seattle, wo er 2002 zum Associate Professor und dann 2004 zum ordentlichen Professor befördert wurde. Seit 2007 ist er James M. McKelvey-Professor for Advanced Materials an der Washington University in St. Louis.



Byungkwon Lim wurde 1975 in Seoul, Südkorea, geboren. Er studierte Chemie an der School of Chemical and Biological Engineering an der Seoul National University (B.S. 1998, M.S. 2000), wo er 2004 über die Synthese polymerer und kohlenstoffartiger Nanostrukturen durch Gasphasenabscheidung promovierte. Nach dreijährigem Industrieaufenthalt in der Firma LG Chem (Südkorea) schloss er sich 2007 als Postdoc der Gruppe von Prof. Younan Xia an. Seine Forschungsinteressen gelten der formkontrollierten Synthese von Edelmetallnanokristallen, Oberflächenplasmonen und Kohlenstoffnanostrukturen.











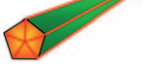





Yujie Xiong wurde 1979 in Jiangxi, China, geboren. Er studierte physikalische Chemie an der University of Science and Technology of China (B.S. 2000) und promovierte 2004 in anorganischer Chemie bei Prof. Yi Xie (Preis der Chinesischen Akademie der Wissenschaften für die beste Doktorarbeit). Nach einem Postdoc-Aufenthalt in der Gruppe von Prof. Younan Xia an der University of Washington (formkontrollierte Synthese von Edelmetallnanokristallen) wechselte er 2007 in die Gruppe von Prof. J. A. Rogers an der University of Illinois in Urbana-Champaign, wo er zurzeit an energiesparenden Funktionseinheiten forscht.



Sara E. Skrabalak studierte Chemie an der Washington University in St. Louis bei Prof. W. E. Buhro und promovierte an der University of Illinois in Urbana-Champaign bei Prof. K. S. Suslick. Ihre Studien wurden unter anderem mit dem Sowden Award (2002) und dem T. S. Piper Thesis Research Award (2006) ausgezeichnet. Ab 2007 war sie Postdoc in der Gruppe von Prof. Younan Xia, und seit Herbst 2008 hat sie eine Stelle als Assistant Professor für Chemie an der Indiana University in Bloomington inne. Ihre Forschungsinteressen gelten der formkontrollierten Synthese anorganischer Feststoffe, der Umwandlung von Sonnenenergie, der Katalyse und der Nanotechnologie.

Tabelle 1: Eine Zusammenfassung der Formen von Metallnanokristallen.

Struktur	Form	Darstellung	Metalle
Einkristall	perfekter/abgestumpfter Würfel ^[a]		Pd, Ag, Au, Pt, Cu, Rh, Bi, Fe
	perfektes/abgestumpftes Oktaeder ^[a]		Pd, Ag, Au, Pt
	perfektes/abgestumpftes Tetraeder ^[a]		Ag, Au, Pt, Rh
	Stäbe		Pd, Ag, Pt
	oktogonaler Stab		Pd, Au, Fe, Co, Ni
	rechteckiger oder oktogonaler Draht		Pb, In, Sn, Sb, Fe, Co
Einfach verzwilligt	regelmäßige Bipyramide		Pd, Ag
	Zylinder		Ag
Mehrfach verzwilligt	Dekaeder ^[a]		Pd, Ag, Au
	Ikosaeder ^[a]		Pd, Au
	fünffach verzwilligter, pentagonaler Stab		Pd, Ag, Au, Cu
	fünffach verzwilligter, pentagonaler Draht		Ag, Au, Cu
	dreieckiges/hexagonales Plättchen		Pd, Ag, Au, Cu, Pb, Bi, Co, Ni
	Scheibe		Sn, Co

[a] Platonischer Körper.

Unsere Fähigkeit, die Aggregation von Metallatomen gezielt steuern zu können, ist noch nicht weit entwickelt – ganz im Gegensatz etwa zur organischen Synthese, wo praktisch unendlich viele Moleküle mit komplexen Strukturen und Funktionen (z.B. fluoreszierende Farbstoffe oder Arzneistoffe) entworfen und synthetisiert werden können. Die chemischen Reaktionen, die in der Synthese von Metallnanokristallen ablaufen, nehmen sich auf den ersten Blick recht einfach aus, und die meisten sind in jedem Chemielehrbuch zu finden. Es sind die Mechanismen von Kristallkeimbildung und -wachstum, die diese scheinbar einfache Chemie so kompliziert machen. Die Forschung ist gerade erst im Begriff, ein Verständnis für die komplexe Physik zu entwickeln, die mit der Bildung von Nanokristallen mit spezifischen Formen einhergeht. Sicher ist es keine Übertreibung, wenn man die chemische Synthese von Metallnanokristallen beim derzeitigen Stand der Entwicklung mehr als eine Kunst denn eine Wissenschaft beschreibt. Man muss betonen, dass unser gegenwärtiges Verständnis dieser Synthesen längst nicht ausreicht, um die Reaktionspfade, über die eine Vor-

stufenverbindung Metallatome, Kristallkeime und schließlich wohldefinierte Nanokristalle bildet, auf atomarer Ebene zu beschreiben. Eine typische Synthese lässt sich grob in drei Einzelschritte unterteilen: 1) Keimbildung, 2) Entwicklung der mikroskopischen Kristallisationskerne (nuclei) in makroskopische Kristallkeime (seeds) und 3) Wachstum der Kristallkeime zu Nanokristallen. Die Kristallkeime sind so definiert, dass sie etwas größer sind als die Kristallisationskerne und keinen Strukturfluktuationen mehr unterliegen. Die innere Struktur von Kristallkeimen und Nanokristallen kann elektronenmikroskopisch untersucht werden. Aus derartigen Analysen lässt sich, zumindest für Ag,^[24] Au^[25] und Pd,^[26] der Schluss ziehen, dass die endgültige Form eines Nanokristalls hauptsächlich von der inneren Struktur des entsprechenden Kristallkeims und der Bindungsaffinität des Liganden bestimmt wird. Die Untersuchung dieser Zusammenhänge ist ein Schwerpunkt der Forschungen auf dem Gebiet und bildet somit das Hauptthema des vorliegenden Aufsatzes.

2. Keimbildung: Die Geburt einer neuen Phase

Der erste Schritt jedes Kristallisationsprozesses ist die Keimbildung. Versuche, die Keimbildung zu studieren, zu verstehen und zu kontrollieren, waren bisher trotz großer Anstrengungen wenig erfolgreich.^[27] Das Problem besteht in erster Linie darin, dass keine experimentellen Techniken existieren, mit denen Kristallisationskerne – das sind winzige, aus sehr wenigen Atomen und/oder Ionen bestehende Cluster – in der Frühphase der Nanokristallsynthese erfasst, identifiziert und beobachtet werden können. Es ist auch schwierig, wenn nicht gar unmöglich, die Keimbildung direkt im Realraum zu verfolgen. Im Elektronenmikroskop wird der Kristall erst nach dem Stadium der Keimbildung sichtbar.

Für dieses technische Problem gibt es mehrere Lösungsansätze. Die erste Methode greift auf Computerstudien zurück, wobei immer ausgeklügelte Theorien für die Simulation und den Nachweis der Keimbildung formuliert und verfeinert werden.^[28] Ein anderer Ansatz besteht darin, die Keimbildung und Kristallisation an größeren Modellsystemen (z.B. kolloidalen sphärischen Partikeln) zu untersuchen.^[29] Die Keimbildung bei solchen relativ großen Partikeln kann mit optischen Instrumenten (z.B. einem konfokalen Laserrastermikroskop) im Realraum untersucht werden, es ist aber zu bedenken, dass sich Atome und kolloidale Partikel hinsichtlich Größe, Oberflächeneigenschaften, Solvation und Wechselwirkungspotential beträchtlich unterscheiden. Ein dritter Ansatz ist die Untersuchung der Keimbildung von Atomen auf einer ebenen Oberfläche.^[30] Dank jüngster Fortschritte in der Rastersondenmikroskopie (scanning probe microscopy, SPM) ist es nunmehr möglich, Keimbildungsprozesse in der Dampf- oder Flüssigphase mit einer bemerkenswerten räumlichen und zeitlichen Auflösung zu verfolgen. Durch die Beteiligung eines festen Substrats und der physikalischen Mikroskopspitze werden jedoch zusätzliche Parameter eingeführt, die bei der Keimbildung in der Lösungsphase nicht auftreten (z.B. Halbkristalllagen, Stufen und andere Defekttypen auf dem festen Substrat, die als Keimbildungszentren dienen können, sowie Wechselwirkungen zwischen der Mikroskopspitze und Atomen). Eine vierte Möglichkeit ist die in der metallorganischen Chemie praktizierte Herstellung von Metallclustern, die aus einer bestimmten Zahl von Atomen aufgebaut sind.^[31] Nach der Kristallisation der Cluster zu größeren Kristallen lässt sich die dreidimensionale Struktur eines solchen Clusters durch Röntgenkristallographie präzise bestimmen. Die Synthese ligandenstabilisierter Cluster verschiedener Größen wurde häufig verwendet, um den Übergang von diskreten Atomen zu kompakten Feststoffen zu untersuchen.^[32] Ein wesentlicher Nachteil der Methode ist, dass sperrige Liganden erforderlich sind, um den Metallcluster abzudecken und zu stabilisieren. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass signifikante Unterschiede zwischen diesen synthetischen Clustern und den im Kristallisationsprozess auftretenden Kristallisationskernen existieren. Im nächsten Abschnitt werden wir die Keimbildung im Zusammenhang mit der Metallnanokristallsynthese diskutieren.

2.1. Der molekulare Mechanismus der Keimbildung

Bei einer typischen Synthese von Metallnanokristallen wird eine Vorstufenverbindung entweder zersetzt oder zu nullwertigen Atomen – den Bausteinen eines Metallnanokristalls – reduziert. Allerdings ist die genaue Art und Weise, nach der sich Kristallisationskerne und Nanokristalle aus einer Vorstufe entwickeln, noch nicht geklärt. Je nach spezifischer Ausgangssituation der Atome kann der Keimbildungsprozess auf völlig unterschiedliche Weise ablaufen. Beim Weg über die Zersetzung erwartet man eine Keimbildung nach dem in den frühen 50er Jahren von LaMer et al. vorgeschlagenen Mechanismus (Abbildung 1).^[33] Der Me-

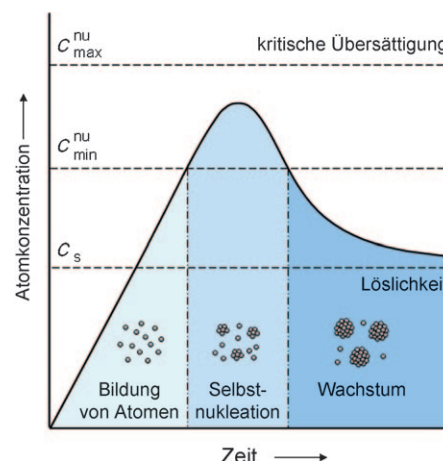


Abbildung 1. Auftragung der Atomkonzentration gegen die Zeit bei einem typischen Kristallisationsprozess. Das Diagramm veranschaulicht die Erzeugung von Atomen, Keimbildung und das anschließende Kristallwachstum (mit Genehmigung nach Lit. [33], Copyright 1950 American Chemical Society).

chanismus wurde aus einer eingehenden Studie zur Synthese monodisperser Schwefelkolloide in der Lösungsphase abgeleitet. Die Nanopartikelsynthese beginnt mit der Zersetzung der Vorstufe (typischerweise durch Wärme- oder Ultraschallbehandlung), wodurch die Konzentration an Metallatomen über einen bestimmten Zeitraum ansteigt. Sobald die Konzentration der Atome den Übersättigungspunkt erreicht hat, beginnen sich die Atome „von selbst“ (homogene Keimbildung) zu kleinen Clustern (den Kristallisationskernen) zusammenzulagern. Einmal gebildet, wachsen diese Kristallisationskerne mit einer höheren Geschwindigkeit, was mit der Abnahme der Konzentration der Metallatome einhergeht. Sobald diese Konzentration unter die minimale Übersättigung abgesunken ist, wird jede weitere Keimbildung unterbunden. Aufgrund der kontinuierlichen Zufuhr von Atomen aus der weiter andauernden Vorstufenzerstörung wachsen die Kristallisationskerne zu immer größeren Nanokristallen, bis schließlich ein Gleichgewichtszustand zwischen den Atomen auf der Oberfläche des Nanokristalls und den Atomen in Lösung erreicht wird. Neben dem Wachstum durch die Anlagerung von Atomen können sich Kristallkeime und Nanokristalle auch direkt durch Agglomeration zu größeren Objekten vereinigen.^[34]

Bei der Herstellung über eine Reduktion hat die Vorstufenverbindung eine höhere Oxidationsstufe als die atomare Spezies. Dabei ist ungeklärt, ob die Vorstufenverbindung zuerst zu nullwertigen Atomen reduziert wird, die dann zu Kristallisationskernen aggregieren und anschließend zu Nanokristallen heranwachsen, oder ob die unreduzierte Metallspezies noch vor der Reduktion mit der Bildung von Kristallisationskernen beginnt. Einen Beitrag zur Klärung dieser Frage lieferten Moleküldynamiksimulationen. Aus diesen Studien folgte, dass Vorstufenverbindungen direkt in Kristallisationskerne umgewandelt werden und an andere aus der Vorstufe resultierende Kerne oder wachsende Nanokristalle anlagern können, ohne einen nullwertigen Zustand zu durchlaufen. Im Speziellen wurde gezeigt, dass ein durch Cl^- stabilisiertes $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{I}}$ -Dimer direkt aus zwei gelösten $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Komplexen durch Hinzufügen eines Elektrons gebildet werden kann.^[35] Der $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Komplex ist hier das Hydrolyseprodukt von $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, einer für die Synthese von Pt-Nanokristallen häufig verwendeten Vorstufe. Das $\text{Pt}^{\text{I}}\text{-Pt}^{\text{II}}$ -Dimer lässt sich anschließend durch die Addition eines weiteren Elektrons und die Abgabe von Cl^- in ein $\text{Pt}^{\text{I}}\text{-Pt}^{\text{I}}$ -Dimer überführen. Interessanterweise können sowohl $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^{\text{I}}$ als auch $\text{Pt}^{\text{I}}\text{-Pt}^{\text{I}}$ -Dimere in einem dritten Reduktionsschritt mit einem dritten $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Komplex zu einem Trimer reagieren. Diese teilweise reduzierten Dimere und Trimere sind wahrscheinlich frühe Zwischenstufen auf dem Weg zu größeren Clustern oder Kernen. Die Dimere und Trimere haben (wegen ihrer delokalisierten Orbitale) eine größere Elektronenaffinität als die Vorstufe. Es ist daher zu erwarten, dass die Reduktion bevorzugt über einen Elektronentransfer vom Reduktionsmittel zu diesen dimeren und trimeren Einheiten abläuft. Dies schließt die Möglichkeit aus, dass der monomere Vorstufenkomplex direkt zu Atomen reduziert wird, die dann an Kristallisationskerne oder wachsende Kristallkeime anlagern würden.

Wie vorstehend erwähnt, kann die Anlagerung von Pt^{II} -Komplexen an den Cluster und die Abspaltung eines Liganden vom Cluster das Wachstum eines Metallnanokristalls stark beschleunigen. Diese Beschleunigung, auch als autokatalytisches Wachstum bezeichnet, wurde bei vielen Metallsystemen beobachtet.^[23a,36] Es ist anzumerken, dass dieser Reduktionsmechanismus nur unter bestimmten experimentellen Bedingungen begünstigt ist, z. B. bei Verwendung eines milden Reduktionsmittels und/oder einer hohen Konzentration der Vorstufe. Unter diesen Bedingungen muss die Vorstufe vor der Addition an die Oberfläche eines wachsenden Clusters nicht erst zu einer atomaren Spezies reduziert werden (Abbildung 2). Es ist auch nicht nötig, dass der Cluster (oder ein Nanokristall) zur Oxidationsstufe null reduziert wird. Daraus folgt, dass die Oberfläche wahrscheinlich durch positiv geladene Metallionen terminiert wird, die an Liganden koordiniert oder durch Lösungsmittelmoleküle solvatisiert sind. Die koordinierende Wirkung einiger ionischer Spezies wie Cl^- , Br^- und Citrat sowie polymerer Spezies könnte mit dieser besonderen Oberflächenstruktur zusammenhängen.

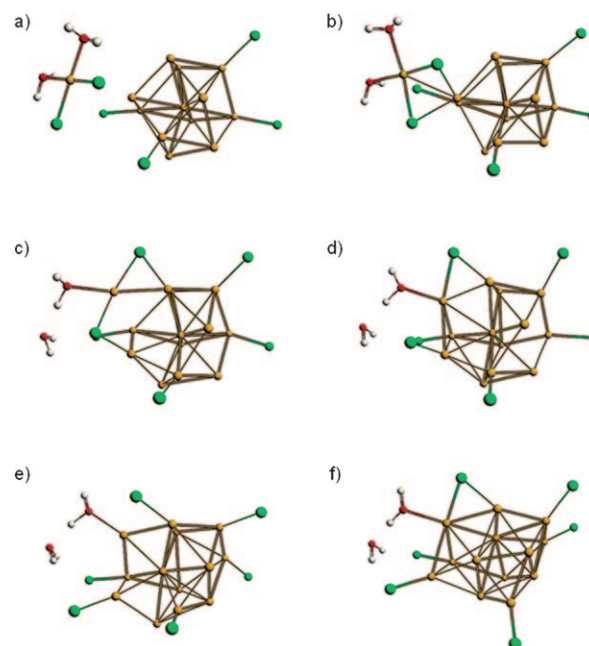


Abbildung 2. Moleküldynamiksimulation der Reaktion eines $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Komplexes mit einem $[\text{Pt}_{12}\text{Cl}_4]$ -Cluster. Pt gelb, Cl grün, O rot, H weiß. Simulationszeiten (in ps): a) 0.0, b) 0.6, c) 1.3, d) 2.0, e) 3.2 und f) 5.0 (mit Genehmigung nach Lit. [35d], Copyright 2003 American Chemical Society).

2.2. Das eigentliche Ausgangsmaterial einer Synthese

Bei den meisten Verfahren zur Herstellung von Metallnanokristallen wird eine in einem Lösungsmittel gelöste Salzvorstufe eingesetzt. Allgemein wird angenommen, dass Metallionen infolge ihrer Komplexbildung mit Anionen, Liganden oder Lösungsmittelmolekülen als monomere Einheiten vorliegen. In einer Studie zu wässrigen AgNO_3 -Lösungen haben wir aber vor kurzem gefunden, dass dem nicht immer so ist und dass Metallionen als größere Einheiten komplexiert werden können, deren Vorhandensein den Ausgang der Reaktion beeinflussen kann.^[37] Insbesondere gelang uns der massenspektrometrische Nachweis eines überraschend starken Auftretens trimerer Ag-Cluster in wässrigen, mit kommerziell erhältlichen AgNO_3 -Pulvern hergestellten Lösungen. Unsere Daten bestätigen, dass etwa 27 % (molar) des Ag einer frisch zubereiteten Probe in trimeren Clustern vorliegt. Abbildung 3a zeigt ein typisches Massenspektrum einer wässrigen AgNO_3 -Lösung unmittelbar nach ihrer Herstellung. Zwischen m/z 80 und 600 sind vier Signalgruppen mit ausgeprägten Isotopenmustern zu erkennen. Anhand der m/z -Verhältnisse der Muster lassen sich die vier Peaks den Spezies Ag^+ , $[\text{Ag}_2(\text{NO}_3)]^+$, Ag_3^+ und $[\text{Ag}_3(\text{NO}_3)_2]^+$ zuordnen. Die Einschübe zeigen wohldefinierte Dublett- und Quadruplettmuster, die für Ag^+ und Ag_3^+ charakteristisch sind. Weiterführende Studien belegten, dass die Konzentration der trimeren Cluster bei Alterung der wässrigen Lösung an Luft unter Umgebungsbedingungen abnahm. Wie die Abbildung 3b zeigt, lagen nach 24 h nur noch 13 % des gesamten Ag-Anteils in trimeren Clustern vor. Ausgeglichen wurde diese Abnahme im Wesentlichen durch die Zunahme des

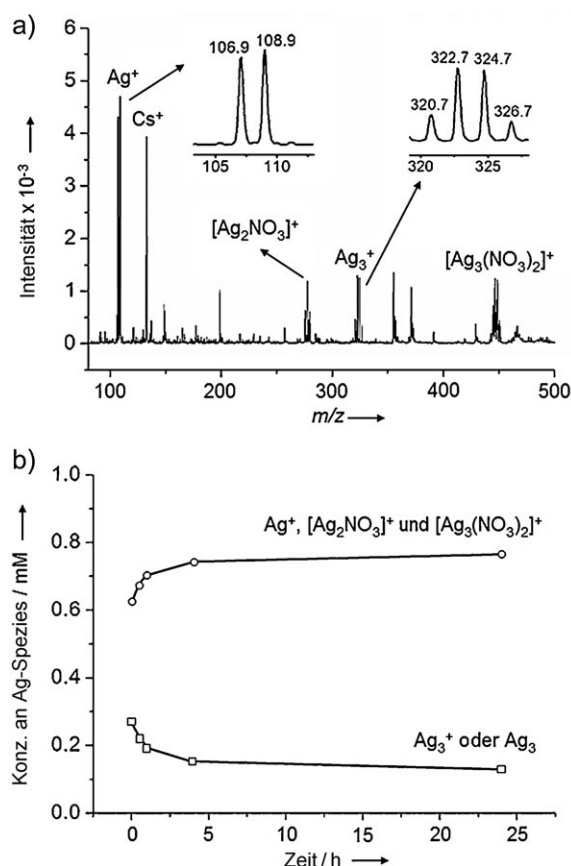


Abbildung 3. a) Massenspektrum (positive Ionen) einer frisch bereiteten wässrigen 1 mM AgNO_3 -Lösung. Cs^+ wurde in Form von CsNO_3 als Referenz zur Kalibrierung der Konzentration zugegeben. b) Zeitlicher Verlauf der Konzentration verschiedener Silberspezies während der Alterung der wässrigen 1 mM AgNO_3 -Lösung an Luft (mit Genehmigung nach Lit. [37], Copyright 2007 Wiley-VCH).

Anteils neugebildeter Ag^+ -Ionen (einschließlich ihrer Komplexe mit NO_3^-). Daraus kann geschlossen werden, dass die Alterung mit einer direkten Umwandlung der trimeren Cluster in Ag^+ -Ionen und deren NO_3^- -Komplexe einhergeht. Wir vermuten eine Beteiligung von O_2 , das im wässrigen Medium natürlich vorhanden ist oder im späteren Verlauf aus der Luft gelöst wird.

Insgesamt hat diese Studie gezeigt, dass Konzentrationsänderungen der trimeren Cluster den Ausgang der Reaktion beeinflussen. Die beobachteten trimeren Cluster sind entweder positiv geladen (Ag_3^+) oder neutral (Ag_3), und sie werden im AgNO_3 -Feststoff wahrscheinlich in einem photochemischen Reduktionsprozess, ähnlich wie beim photographischen Prozess, gebildet.^[38] Der Grundzustand des Ag_3^+ -Clusters hat eine $^1\text{A}_1$ -Dreieckstruktur mit D_{3h} -Symmetrie.^[39] Der lineare $^1\Sigma_g$ -Zustand liegt ca. 1 eV über dem $^1\text{A}_1$ -Zustand. Der Grundzustand des Ag_3 -Clusters hat eine Dreieckstruktur $^2\text{E}'$.^[40] Aufgrund ihrer stärkeren Elektronenaffinität im Vergleich zu Ag^+ stellen diese beiden Cluster die bevorzugten Plätze für die Keimbildung und das Kristallwachstum bereit, sobald ein Reduktionsmittel zugegen ist.^[41] Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reduktion solcher AgNO_3 -Lösungen mit dem milden Reduktionsmittel Polyvinylpyrrolidon (PVP) dreieckige Nano-

plättchen ergab. Wir machten die interessante Beobachtung, dass sich die durchschnittliche Kantenlänge dieser Ag-Nanoplättchen vergrößerte, wenn man die Ausgangskonzentrationen der trimeren Ag-Cluster verringerte. Dies stützt unsere These, dass die trimeren Cluster wahrscheinlich als Kristallisationskerne für die Anlagerung und Reduktion von Ag^+ dienen, wobei die Dreiecksform während des Wachstumsprozesses im Wesentlichen erhalten bleibt. Die Ergebnisse dieser Studie verdeutlichen, wie wichtig eine volle Charakterisierung der für die Nanokristallsynthese verwendeten Reagentien und Lösungen ist. Eine konsequente Charakterisierung der bei unterschiedlichen Bedingungen in der Lösung vorhandenen Spezies ist notwendig, um zu verstehen, weshalb sich Nanokristalle in einer bestimmten Form bilden, und um diese Form reproduzieren zu können.

2.3. Erfassung von Kristallisationskernen

Das Zusammenlagern von Atomen zu einem Nanokristall wird in erster Linie über die Kristallisationskerne gesteuert. Über die während der Synthese auftretenden Kristallisationskerne wissen wir aufgrund ihrer sehr geringen Größe sehr wenig, und es gibt erst recht keine umfassende Beschreibung ihres dynamischen Verhaltens. Wie in Abschnitt 2.2 erörtert, gibt die Elektrospray-Massenspektrometrie Aufschluss über die Masse der kleinen in der Vorstufenlösung vorhandenen Cluster.^[42] Dieses Verfahren kann auch zur Erkennung der größeren Cluster nützlich sein, die in einem Keimbildungsprozess gebildet werden. Bei Metallen wie Ag, die nur wenige Isotope haben, ist die Zuordnung der m/z -Signale zu unterschiedlichen Clustergrößen in der Tat recht einfach. Allerdings gibt die Massenspektrometrie nur über die Größe eines Clusters Auskunft, und zur Bestimmung der inneren Struktur oder der geometrischen Form eines Clusters ist man auf Elektrospray-Photoelektronenspektroskopie in Verbindung mit Ab-initio-Rechnungen angewiesen.^[43] Die kollisionsinduzierte Dissoziation von Clustern kann in Verbindung mit Massenspektrometrie ebenfalls Informationen über die Clusterstruktur liefern. Mit dieser Methode gelang Wang und Mitarbeitern der Nachweis der Tetraederform eines durch Phenylphosphan stabilisierten Au_{20} -Clusters, der in einer Lösungsphasenreduktion hergestellt worden war.^[44] Dieses Verfahren kann allerdings nur auf relativ stabile Cluster angewendet werden, und die Analyse kurzlebiger Cluster und Kristallisationskerne mit massenspektrometrischen Methoden bleibt eine große Herausforderung.

Neben massenspektrometrischen wurden auch absorptions- und emissionsspektroskopische Methoden zur In-situ-Charakterisierung bestimmter Metallcluster genutzt. Verschiedene Arbeitsgruppen zeigten, dass sich die Absorptions- und Emissionsspektren von Ag-Clustern in Abhängigkeit von der Zahl der enthaltenen Ag-Atome unterscheiden.^[45] Mithilfe eines Pulsradiolyseverfahrens identifizierten Henglein und Mitarbeiter z. B. Ag_4^{2+} als den stabilsten Cluster nach der Reduktion von Ag^+ -Ionen in Wasser.^[46] Dieser Cluster hat einen starken Absorptionspeak bei 275 nm und kann leicht von Ag-Atomen (360 nm) und Ag_2^+ -Dimeren (310 nm) unterschieden werden. Auf ähnliche Weise wurden Ag-Cluster

im Verlauf einer chemischen Synthese anhand von Emissionsspektren nachgewiesen.^[47] Spezielle Glasapparaturen und Techniken ermöglichen die Untersuchung der Reaktionslösung und die Aufnahme von Spektren ohne eine Beeinflussung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse.^[48] Eine Kombination der Massenspektrometrie mit anderen Analyseverfahren sollte es ermöglichen, den Übergang von Metallionen zu Atomen und weiter zu verschiedenen großen Clustern unter diversen experimentellen Bedingungen zu untersuchen.

In der Literatur sind bislang Au_{13}^- , Au_{20}^- , Pt_{38}^- , M_{55}^- ($\text{M} = \text{Au, Pt, und Rh}$), Pt_{309}^- , Pd_{561}^- , Pd_{1415}^- und Pd_{2057}^- -Cluster beschrieben worden.^[44,49] Mit der Ausnahme von Au_{20} und Pt_{38} handelt es sich um vollschalige Cluster, d.h., die Atome ordnen sich mit der dichtest möglichen Kugelpackung in einer abgeschlossenen Geometrie an. Ausgehend von einem Zentralatom lassen sich z.B. innerhalb der zweiten und dritten Schale 12 bzw. 42 umgebende Atome platzieren, wodurch man M_{13}^- und M_{55}^- -Cluster erhält. Ganz allgemein besteht die n -te Schale eines Clusters mit dichtester Atompäckung aus $10n^2 + 2$ Atomen. Die Abbildung 4 zeigt, dass die Formen solcher vollschaligen Cluster eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zu den typischen Formen der stabilen und beobachteten Kristallkeime aufweisen, aus denen sich Metallnanokristalle entwickeln. Man kann daher spekulieren, dass ähnliche Clustertypen auch als Zwischenstufen (z.B. Kristallisationskerne) an der Entstehung der Metall-Kristallkeime aus den Vorstufenmolekülen beteiligt sind. Das Erfassen, die Identifizierung und die Beobachtung solcher Cluster mit der notwendigen Zeitauflösung ist allerdings noch ein ungelöstes technisches Problem. Derlei Informationen wären außerordentlich wertvoll, um die Syntheseparameter mit der Keimbildung und darüber hinaus mit der Struktur der Kristallisationskerne (Einkristall oder verzwilligt) korrelieren zu können.

3. Die Entwicklung von Kristallisationskernen zu Kristallkeimen

Sobald ein Cluster eine kritische Größe überschritten hat, erfordern Strukturfluktuationen einen so hohen Energieaufwand, dass der Cluster seine wohldefinierte Struktur beibehält. Dieser kritische Punkt markiert die Bildung eines Kristallkeims. In Abbildung 5 wird dargestellt, dass die Kristallkeime eine wichtige Brücke zwischen den Kristallisations-

kernen und den Nanokristallen sind.^[24–26] Kristallkeime können generell einkristalline oder einfach bzw. mehrfach verzwilligte Strukturen annehmen, und in einer typischen Synthese können all diese Spezies zugleich auftreten. Der Schlüssel, um nur eine bestimmte Nanokristallform zu erhalten und alle übrigen auszuschließen, ist die strikte Steuerung der Population von Kristallkeimen mit ihren unterschiedlichen inneren Strukturen. Die Frage, wie dies gelingen kann, muss unter verschiedenen Blickwinkeln betrachtet werden, da Strukturen im Allgemeinen eine „Vorgeschichte“ haben und sowohl thermodynamische als auch kinetische Faktoren ihre Bildung beeinflussen. Im Prinzip wird die Population von Kristallkeimen unterschiedlicher Strukturen durch die statistische Thermodynamik der freien Energien dieser Spezies in Kombination mit kinetischen Effekten bei der Generierung der Metallatome und ihrer Anlagerung an einen Kristallkeim bestimmt. Bestimmte Prozesse, z.B. oxidatives Ätzen, können die Situation weiter verkomplizieren. In den folgenden Abschnitten versuchen wir, die Einflüsse dieser Faktoren auf die innere Struktur eines Kristallkeims zu erläutern.

3.1. Thermodynamische Kontrolle

Läuft eine Reaktion thermodynamisch kontrolliert ab, so wird hauptsächlich das stabilste Produkt gebildet. Um abzuschätzen, welches das stabilste Produkt ist, betrachtet man die Bildung einkristalliner Kristallkeime gemäß dem Wulffschen Theorem, demzufolge die freie Oberflächenenergie eines Systems für ein gegebenes Volumen möglichst klein wird. Die freie Oberflächenenergie, γ , kann als diejenige Energie definiert werden, die zur Schaffung einer „neuen“ Einheitsfläche aufgewendet werden muss [Gl. (1); G ist die Gibbs-Energie und A die Oberfläche].

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n,T,P} \quad (1)$$

Bei einem neu gebildeten Kristallkeim wird die Kristallsymmetrie gebrochen, da Bindungen an der Oberfläche fehlen und die Atome vom Kristallinnern angezogen werden. Um die Oberflächenatome in ihren Ursprungspositionen zu halten, ist eine Gegenkraft nötig. In diesem einfachen Modell (d.h. einer idealen Oberfläche) berechnet sich die freie

Oberflächenenergie nach Gleichung (2) (N_b ist die Zahl der gebrochenen Bindungen, ϵ die Bindungsstärke und ρ_a die Dichte der Oberflächenatome).^[50]

$$\gamma = \frac{1}{2} N_b \epsilon \rho_a \quad (2)$$

Für eine fcc-Struktur mit der Gitterkonstanten a werden die Oberflächenenergien der niedrigindizierten kristallographischen Flächen, wie sie für Nanokristalle typisch sind, zu $\gamma_{[100]} = 4(\epsilon/a^2)$, $\gamma_{[110]} = 4.24(\epsilon/a^2)$ und $\gamma_{[111]} = 3.36(\epsilon/a^2)$

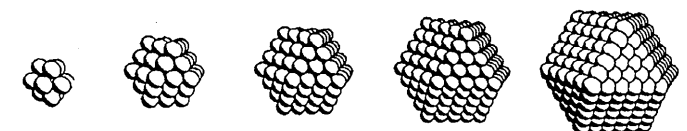
					
vollschalige Cluster mit „magischer Atomzahl“					
Zahl der Schalen	1	2	3	4	5
Zahl der Atome im Cluster	13	55	147	309	561
Prozentsatz an Oberflächenatomen	92	76	63	52	45

Abbildung 4. Idealierte Darstellung vollschaliger Metallcluster mit magischer Atomzahl und dichtester Kugelpackung (mit Genehmigung nach Lit. [49], Copyright 1999 Elsevier).

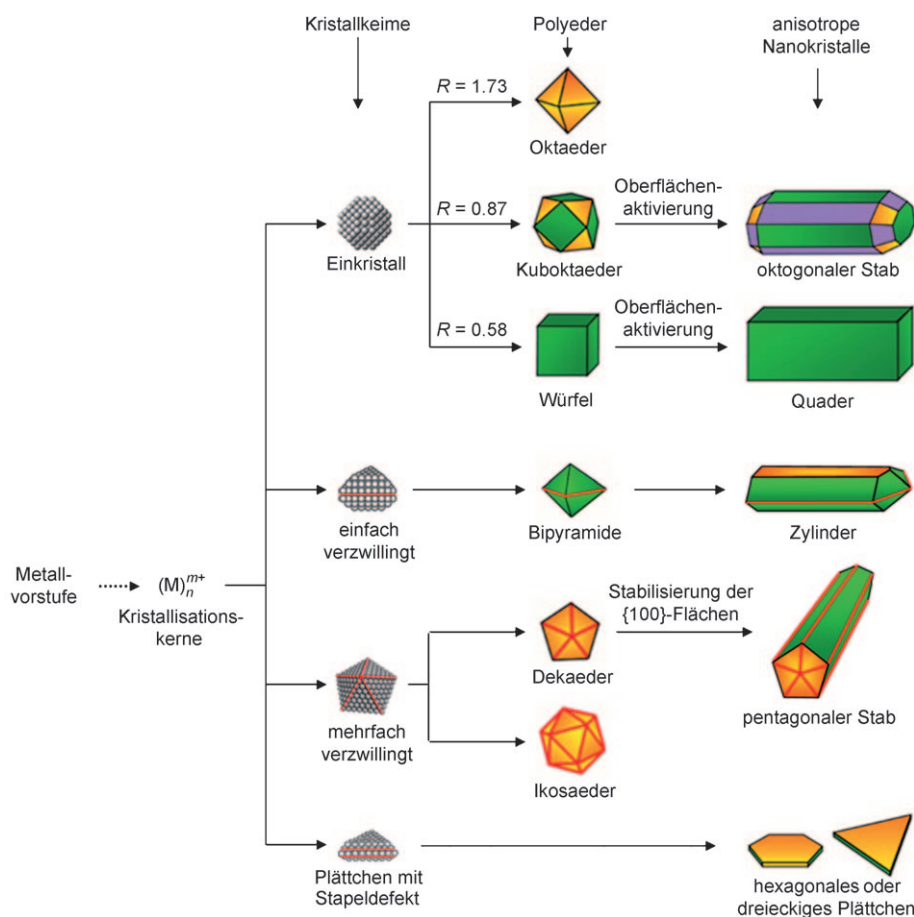


Abbildung 5. Reaktionspfade, die zu unterschiedlichen Formen von Nanokristallen eines fcc-Metalls führen. Als erstes wird eine Vorstufe reduziert oder zersetzt, und es bilden sich Kristallisationskerne (kleine Cluster). Sobald diese Kristallisationskerne eine bestimmte Größe überschreiten, werden sie zu Kristallkeimen mit einkristalliner, einfach oder mehrfach verzwilligter Struktur. Die plättchenförmigen Keimkristalle entstehen infolge von Stapelfehlern. Die {100}-, {111}- und {110}-Kristallflächen sind grün, orange bzw. violett dargestellt, Zwillingsflächen sind durch rote Linien gekennzeichnet. Der Parameter R ist als das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten entlang der $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtungen definiert (mit Genehmigung nach Lit. [26], Copyright 2007 Wiley-VCH).

abgeschätzt, woraus die energetische Abfolge $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}}$ resultiert. Aus dieser Abfolge ergibt sich, dass ein einkristalliner Kristallkeim die Form eines Oktaeders oder Tetraeders annehmen sollte, um den Anteil von {111}-Flächen zu maximieren und die Oberflächenenergie zu minimieren. Allerdings haben diese beiden Formen größere Oberflächen als ein Würfel des gleichen Volumens. Man kann deshalb einkristalline Kristallkeime mit der Form eines abgestumpften Oktaeders (Wulff-Polyeders) erwarten, das durch eine Kombination von {111}- und {100}-Flächen begrenzt wird. Diese Form hat einen fast kugelförmigen Querschnitt und deshalb die geringste Oberfläche sowie eine minimale Oberflächenenergie. Kristallkeime dieser Art wurden bei der Synthese einiger Metallnanokristalle beobachtet.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurden außer einkristallinen Kristallkeimen auch einfach und mehrfach verzwilligte Kristallkeime mit wenigstens einem Zwillingsdefekt – einer einzelnen Atomschicht, die einer (111)-Spiegelebene entspricht – beobachtet.^[51] Wie in der Einleitung dargestellt, können unterschiedliche Faktoren zu diesen Be-

obachtungen führen. Ähnlich wie beim Einkristall wird die Oberfläche eines einfach verzwilligten Kristallkeims gewöhnlich durch eine Kombination von {111}- und {100}-Flächen erzeugt, woraus eine geringe freie Oberflächenenergie resultiert. Mit wachsender Kristallkeimgröße der Mehrfachzwillinge nimmt die von den Zwillingsdefekten verursachte Spannungsenergie stark zu. Zum Beispiel kann ein fünffach verzwilligter dekaedrischer Kristallkeim als eine Kombination von fünf Einkristallen aufgefasst werden, d.h. als Kombination tetraedrischer Einheiten mit einer gemeinsamen Kante (Abbildung 6a).^[51] Zwei Seiten eines jeden Tetraeders befinden sich über {111}-Zwillingsflächen im Kontakt mit den Nachbartetraedern. Da der theoretische Winkel zwischen zwei {111}-Tetraederflächen 70.53° ist, ergibt sich bei fünf über {111}-Zwillingsflächen verbundenen Tetraedern eine Lücke von 7.35°, die durch einen größeren Abstand benachbarter Atome kompensiert werden muss. Durch diese Streckung der Bindungslänge entsteht innere Gitterspannung und an der Grenzfläche ein fehlgeordneter Bereich (Abbildungen 6b und c).^[52,53] Wegen der fächerartigen Anordnung nimmt die Fläche der Defektregion bei lateralem Wachstum des dekaedrischen Kristallkeims zu, wodurch sich die freie

Energie des Systems erhöht. Daraus folgt, dass mehrfach verzwilligte Kristallkeime nur bei relativ geringen Größen thermodynamisch bevorzugt sind. Vor diesem Hintergrund lassen sich die von Ferrando und Mitarbeitern erhaltenen Simulationsergebnisse für ein fcc-Metall verstehen, wonach bei geringen Größen Ikosaeder, bei mittleren Größen Dekaoeder und bei großen Größen Wulff-Polyeder stabil sind.^[54] Die Übergangspunkte hängen natürlich stark vom Metall ab (Tabelle 2). Diese Größenabhängigkeit impliziert, dass die Population der Kristallkeime nicht ausschließlich thermodynamisch kontrolliert ist, sondern auch von der Reaktionskinetik beeinflusst wird, einem Faktor also, den man experimentell manipulieren kann!

3.2. Kinetische Kontrolle

Bei relativ kleinen mehrfach verzwilligten Kristallkeimen wird die von der Verzwilligung verursachte zusätzliche Spannungsenergie durch die Maximierung der {111}-Ober-

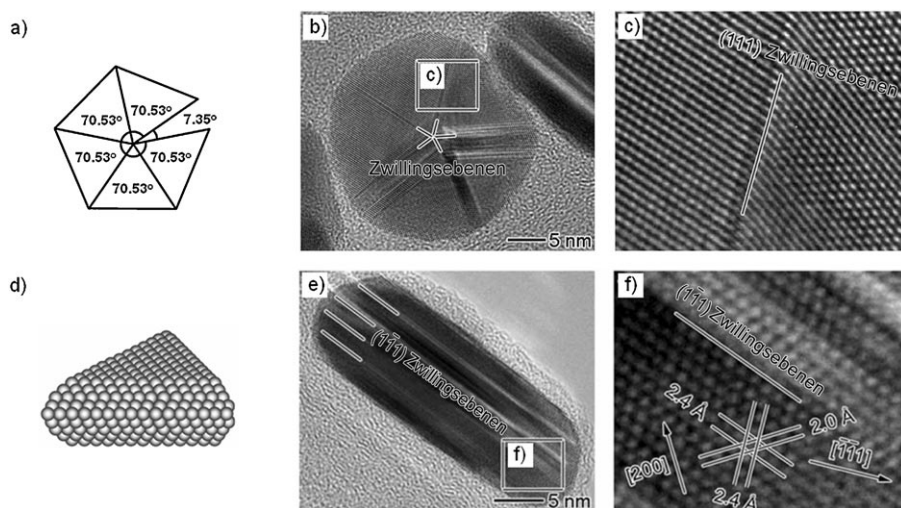


Abbildung 6. a) Ein Dekaeder, das als eine Anordnung aus fünf einkristallinen tetraedrischen Einheiten mit einer gemeinsamen Kante aufgefasst werden kann. Da der theoretische Winkel zwischen zwei {111}-Flächen eines Tetraeders 70.53° ist, ergibt sich bei fünf über {111}-Zwillingsflächen verbundenen Tetraedern eine Lücke von 7.35° . b, c) Hocho aufgelöste TEM-Bilder eines dekaedrischen Ag-Nanokristalls (mit Genehmigung nach Lit. [58b], Copyright 2007 Royal Society of Chemistry). d) Plättchenförmige Kristallkeime mit einer zufälligen hexagonal-dichtgepackten (rhcp) Struktur. Zu beachten ist, dass Stapelfehler und/oder lamellare Zwillinge in das Kristallgitter eingeführt werden. e, f) Hocho aufgelöste TEM-Bilder der Seitenflächen eines Ag-Nanoplättchens (mit Genehmigung nach Lit. [58b], Copyright 2007 Royal Society of Chemistry).

Tabelle 2: Schwellengrößen von Metallen (ausgedrückt als die Zahl der Atome N), an denen unterschiedliche Nanokristallformen ineinander übergehen.^[a]

Metall	$N_{Ih \rightarrow Dh}^{[b]}$	$N_{Dh \rightarrow TO}^{[c]}$
Cu	1000	> 30000
Ag	< 300	20000
Pd	< 100	6500
Pt	< 100	6500
Au	< 100	500

[a] Mit Genehmigung nach Lit. [54b], Copyright 2002 American Institute of Physics. [b] Umwandlung vom Ikosaeder (Ih) zum Dekaeder (Dh). [c] Umwandlung vom Dekaeder (Dh) zum abgestumpften Oktaeder (TO) (Wulff-Polyeder).

flächenbedeckung kompensiert, sodass sich die geringstmögliche gesamte freie Energie ergibt.^[55] Eine theoretische Analyse zeigt jedoch, dass die große Spannungsenergie bei einer schnellen Größenzunahme dieser Kristallkeime nicht mehr von der geringen Oberflächenenergie der {111}-Flächen kompensiert werden kann, was die Umwandlung zu Einkristallen zur Folge hat.^[54–56] Diese Studie weist darauf hin, dass sich die Ausbeute an mehrfach verzwilligten Kristallkeimen durch die Beschränkung auf vergleichsweise geringe Größen erhöhen lässt. Experimentell kann diese Bedingung erfüllt werden, indem man die Geschwindigkeiten, mit denen Atome generiert und/oder addiert werden, hinreichend klein hält. Bei einer langsamen Generierung des Metallatoms werden mehrfach verzwilligte Kristallkeime gegenüber einkristallinen Kristallkeimen dominieren, da erstere über einen langen Zeitraum hinweg klein gehalten werden können. Bei der gleichen Reduktionskinetik können auch einfach verzwilligte Kristallkeime auftreten, jedoch in ge-

ringerer Zahl als Mehrfachzwillinge, da die {100}-Flächen eine höhere Energie haben. Die Population von Kristallkeimen, die sich in der unterschiedlichen Zahl ihrer Zwillingsdefekte unterscheiden, ist also über die Reduktions- oder Zersetzungsgeschwindigkeit einer Vorstufe steuerbar. Dies ist das Wesen einer kinetischen Kontrolle.

Falls die Zersetzung oder Reduktion beträchtlich langsam wird, bilden sich Kristallisationskerne und Kristallkeime durch zufällige hexagonal dichteste Packung (rhcp) der Atome in Kombination mit dem Einbau von Stapelfehlern.^[57] Diesen Synthesetyp bezeichnet man als *kinetisch kontrolliert*. Es ist dann typisch, dass der Kristallkeim eine andere als die thermodynamisch bevorzugte Form annimmt (also eine höherenergetische Struktur). Die Anwesenheit von Stapelfehlern und/oder Zwillingsflächen kann zur Bildung eines plättchenförmigen Kristallkeims führen (Abbildung 6d).

Ganz anders als bei polyedrischen Kristallkeimen bilden nun {111}-Flächen die Ober- und Unterflächen des plättchenförmigen Kristallkeims, und entlang seiner vertikalen Richtung liegen Stapelfehler und/oder Zwillingsdefekte vor (Abbildungen 6e und f). Wegen seiner relativ großen Oberfläche (verglichen mit einem polyedrischen Kristallkeim des gleichen Volumens) und der von Defekten verursachten Gitterspannungsenergie ist die freie Gesamtenergie eines plättchenförmigen Kristallkeims, trotz seiner Bedeckung mit {111}-Flächen, außerordentlich hoch. Die Bildung plättchenförmiger Keimkristalle ist deshalb niemals thermodynamisch bevorzugt, und diese Keimkristalle entstehen in Lösung nur dann, wenn sowohl Keimbildung als auch Wachstum vom thermodynamisch kontrollierten Pfad abweichen. Für eine kinetisch kontrollierte Synthese typische Strukturen erhält man in der Praxis durch: 1) eine wesentliche Verlangsamung der Zersetzung oder Reduktion der Vorstufe,^[58] 2) die Verwendung eines schwachen Reduktionsmittels,^[59] 3) die Kopplung der Reduktion an einen Oxidationsprozess^[60] oder 4) das Ausnutzen der Ostwald-Reifung.^[61] In jedem Fall kommt es darauf an, die Konzentration der Metallatome in der Lösung extrem niedrig zu halten, um das autokatalytische Wachstum der Kristallisationskerne zu Polyederstrukturen zu unterdrücken. Stattdessen lagern sich diese Atome an den Kanten der flachen Cluster an, wodurch der plättchenförmige Kristallkeim entsteht.

3.3. Oxidatives Ätzen

Die Verteilung zwischen einkristallinen und verzwilligten Kristallkeimen lässt sich durch oxidatives Ätzen steuern.

Bei diesem Prozess werden nullvalente Metallatome zu Ionen rückoxidiert.^[62] Die meisten Nanopartikelsynthesen werden an der Luft durchgeführt, sodass O_2 während des gesamten Prozesses in der Reaktionslösung vorhanden ist. Befindet sich in der gleichen Lösung außerdem ein Ligand für das Metallion, so kann die Kombination des Liganden mit O_2 ein starkes Ätzmittel sowohl für die Kristallisationskerne als auch die Kristallkeime ergeben. Wie die Abbildung 6 a–c zeigt, liegen die Defektzonen in verzwilligten Kristallkeimen energetisch wesentlich höher als die einkristallinen Bereiche und werden daher von einer oxidativen Umgebung am leichtesten angegriffen. Die betreffenden Atome werden dabei vom Ätzmittel oxidiert und gehen in Lösung. Dagegen erweisen sich einkristalline Kristallkeime, auf deren Oberflächen keine Defekte in der Form von Zwillingsgrenzen vorhanden sind, als widerstandsfähiger gegenüber dem oxidativen Ätzen. Diese Selektivität kann ausgenutzt werden, um die Population der verschiedenen Kristallkeimtypen in der Reaktionslösung kontrolliert zu verändern. Zum Beispiel bewirkt die Zugabe einer Spurenmenge von Cl^- zur Polyolsynthese von Ag-Nanokristallen die Entfernung aller verzwilligten Kristallkeime aus der Lösung (Abbildung 7),^[62] sodass sich einkristalline Kristallkeime und Nanokristalle durchsetzen. Verwendet man hingegen statt Cl^- das weniger korrosive Br^- -Ion, so werden nur die mehrfach verzwilligten Kristallkeime selektiv entfernt, und in der Lösung verbleibt eine Mischung aus einkristallinen und einfach verzwilligten Kristallkeimen.^[63] Im Abschnitt 4 werden wir erläutern, dass sich diese Kristallkeimtypen zu Nanokristallen mit vollkommen unterschiedlichen Formen entwickeln können.

Bei einigen Edelmetallen wie Ag, Pd und Rh wurde die Methode des oxidativen Ätzens bereits angewendet,^[62–64] und in diesen Fällen sind sowohl O_2 als auch ein Ligand notwendig. Bei der Polyolsynthese von Ag-Nanokristallen unter Argon wachsen die in der Frühphase der Reaktion gebildeten mehrfach verzwilligten Kristallkeime z.B. rasch zu fünfeckigen Nanodrähten heran (siehe Abschnitt 5.2). Erfolgt keine Zugabe von Cl^- , so bilden sich auch mehrfach verzwilligte Seeds, die sich dann rasch innerhalb von 1 h in quasi-sphärische Partikel umwandeln. Man erhält einkristalline Kristallkeime in hoher Ausbeute nur dann, wenn sowohl O_2 als auch Cl^- (oder ein anderer Ligand) vorhanden sind. Nach diesem Mechanismus können mehrfach verzwilligte Kristallkeime erhalten werden, indem 1) O_2 aus dem Reaktionssystem durch Einleiten eines Inertgases ausgetrieben wird,^[64a,65] 2) ein Ligand eingesetzt wird, der die Sauerstoffadsorption an den Kristallkeimen blockiert (z.B. Citrat),^[66] oder 3) das oxidative Ätzen gehemmt wird, indem der Sauerstoff in der Lösung mit einem Redoxpaar (z.B. $Fe^{III/II}$ - oder $Cu^{II/I}$ -Salze) abgefangen wird.^[65,67]

Es ist anzumerken, dass die Gegenionen von Metallvorstufen oder winzige Mengen ionischer Verunreinigungen in chemischen Reagentien häufig oxidatives Ätzen verursachen, das die Population der Kristallkeimtypen stark beeinflussen kann. Zum Beispiel enthält Na_2PdCl_4 , eine häufige Vorstufe bei der Synthese von Pd-Nanokristallen, das als oxidative Ätzspezies wirkende Cl^- .^[64a] Auch bei Polyolsynthesen in Gegenwart von Ethylenglycol kann die Konzentration von Cl^- (gewöhnlich im ppm-Bereich) für ein oxidatives Ätzen

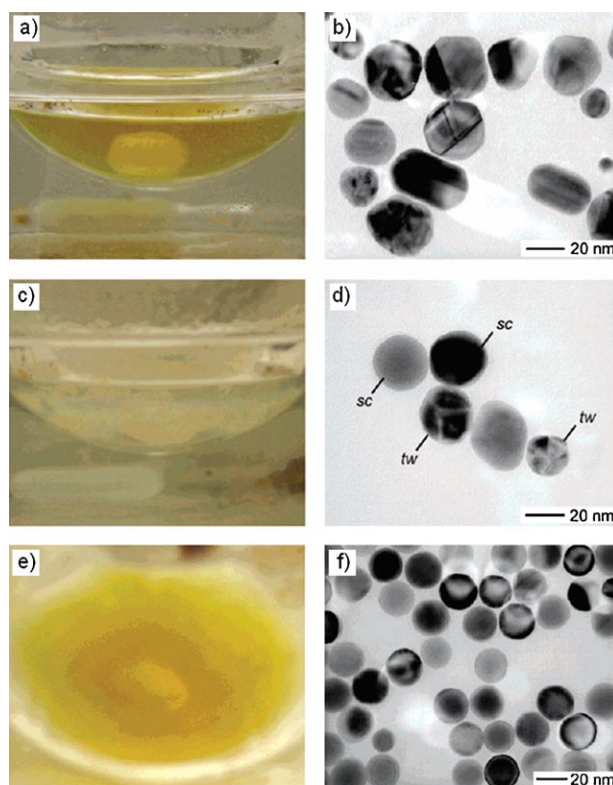


Abbildung 7. Polyolsynthese von Ag-Nanokristallen mit $AgNO_3$ und PVP als Ag-Vorstufe bzw. Ligandenspezies. Die Reaktion wurde an Luft unter Zugabe von 0.06 mM NaCl durchgeführt. Reaktionsdauer: a, b) 10 min, c, d) 2 h und e, f) 44 h. a, c, e) Photographien der Reaktionslösung; die Gegenwart von Ag-Nanokristallen wird durch eine Gelbfärbung angezeigt. b, d, f) TEM-Bilder der nach einer bestimmten Zeitdauer gebildeten Ag-Nanokristalle. Einkristalline und verzwilligte Nanokristalle sind mit *sc* bzw. *tw* gekennzeichnet. Beim Fortschreiten der Reaktion werden verzwilligte Nanokristalle durch oxidatives Ätzen entfernt, während die einkristallinen Spezies wegen ihrer größeren Widerstandskraft gegenüber oxidativem Ätzen erhalten bleiben und in der Lösung angereichert werden (mit Genehmigung nach Lit. [62], Copyright 2004 American Chemical Society).

ausreichen.^[65] Hinzu kommen mögliche Verunreinigungen im Ethylenglycol durch Spuren Fe-haltiger Spezies, die aus der Synthese und Lagerung in Stahlbehältern stammen können. Es wurde gezeigt, dass sowohl Fe^{II} - als auch Fe^{III} -Ionen das oxidative Ätzen beeinflussen, indem sie an O_2 und das Reduktionsmittel binden. Entscheidend für die Reproduzierbarkeit und die mögliche Maßstabsvergrößerung formkontrollierter Synthesen von Metallnanokristallen ist, dass derartige Verunreinigungen und ihre Effekte bekannt sind.

4. Die Entwicklung von Kristallkeimen zu Nanokristallen

Sobald sich ein Kristallkeim erst einmal gebildet hat, kann er durch die Anlagerung weiterer Metallatome wachsen. Die Beobachtung des Kristallwachstums, das zudem in Lösung stattfindet, auf atomarem Niveau ist allerdings schwierig, wenn nicht gar unmöglich. Studien haben ergeben, dass die

Anlagerung von Atomen an eine Oberfläche erfolgt, indem die Adatome auf der Oberfläche diffundieren bis sie einen Platz an einer Stufe gefunden haben, an der ihr Einbau möglich ist. Gesteuert wird das Wachstum eines Kristalls durch die Konkurrenz zwischen der (das Wachstum fördernden) Abnahme der Volumenenergie und der (die Auflösung fördernden) Zunahme der Oberflächenenergie. Dieses dynamische Zusammenspiel von Wachstum und Auflösung bestimmt die Entwicklung von Kristallkeimen zu Nanokristallen. Dank moderner Entwicklungen in der Elektronenmikroskopie ist es heute möglich, die Formen und inneren Strukturen von Kristallkeimen und Nanokristallen in einzelnen Synthesestufen aufzulösen. Auf diese Weise gelang es für einige Edelmetalle, eine Eins-zu-eins-Korrelation zwischen den ursprünglichen Kristallkeimen und den letztlich erhaltenen Nanokristallen nachzuweisen.^[24–26] Da aber eine solche Studie nur *ex situ* für eine sehr begrenzte Auswahl von Proben durchgeführt werden kann, ist es noch immer schwer, die Einzelheiten eines typischen Wachstumsprozesses aufzudecken.

Die rechte Hälfte der Abbildung 5 fasst die ermittelten Korrelationen zwischen verschiedenen Kristallkeimtypen und den Endformen der Nanokristalle für ein fcc-Metall zusammen. Allgemein entstehen aus einkristallinen Kristallkeimen je nach den relativen Wachstumsgeschwindigkeiten entlang der $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Richtungen Oktaeder, Kuboktaeder oder Würfel.^[50a] Wird entlang einer Achse auf irgendeine Weise ein einachsiges Wachstum induziert, dann wachsen kuboktaedrische und kubische Kristallkeime zu achteckigen Stäben bzw. rechteckigen Quadern.^[26] Aus einfach verzwilligten Kristallkeimen entstehen regelmäßige Bipyramiden mit $\{100\}$ -Flächen^[63a,68] oder auch, bei einachsigem Wachstum, Nanozylinder.^[69] Abhängig davon, ob die $\{100\}$ -Seitenflächen stabilisiert werden oder nicht,^[70] können sich mehrfach verzwilligte Kristallkeime zu Ikosaedern, Dekaedern oder fünfeckigen Nanostäben oder -drähten entwickeln.^[24–26] Kristallkeime mit Stapelfehlern schließlich können zu dünnen Plättchen heranwachsen, die oben und unten durch $\{111\}$ -Flächen und an den Seiten von einer Kombination aus $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Flächen begrenzt sind.^[57–61] Wegen der sechszähligen Symmetrie des fcc-Systems resultieren aus solchen Kristallkeimen gewöhnlich dünne sechseckige Plättchen. Es ist auch möglich, dass die Endprodukte eine Dreiecksform annehmen, wenn die $\{111\}$ -Seitenflächen bei fortgesetztem Wachstum eliminiert werden.^[59b,60]

Die Natur lässt selten eine Möglichkeit ungenutzt, und es muss betont werden, dass die Abbildung 5 nur die allgemeinen Kristallkeimformen wiedergibt, die unter typischen experimentellen Bedingungen anzutreffen sind. Die nachfolgenden Abschnitte werden zeigen, dass das Endprodukt durch Ligandeneffekte auf der Oberfläche, Defektstrukturen, Überwachsen von Kristallen oder die Gegenwart exotischer Kristallkeime auch eine ganz andere Form annehmen kann.

4.1. Komplexierung von Oberflächen

Eine Möglichkeit, um einen Nanokristall in eine andere Form als die in Abbildung 5 gezeigten Morphologien zu

zwingen, ist der Einsatz von selektiven Liganden. Es ist gut dokumentiert, dass die Chemisorption atomarer oder molekularer Spezies aus der Gasphase auf einem Metallnanopartikel drastische Veränderungen der Morphologie zur Folge haben kann.^[71] Harris berichtete z.B. 1986, dass sich quasi-sphärische Pt-Nanokristalle, die H_2 -Gas mit einer Spurenmenge H_2S ausgesetzt waren, in Nanowürfel umwandelten.^[72] Als Erklärung wurde vorgeschlagen, dass in der H_2S -reichen Umgebung $\{100\}$ -Flächen bevorzugt gegenüber $\{111\}$ -Flächen entstehen, da die erstere Oberflächenart stärker mit dem Schwefel wechselwirkt. In Lösung kann diese Art der Chemisorption oder Oberflächenkomplexierung die Form eines Nanokristalls stark beeinflussen. Im Allgemeinen unterscheidet sich die Bindungsaffinität eines Liganden für jede einzelne Kristallfläche. Eine bevorzugte Komplexierung kann das Wachstum einer bestimmten Fläche effektiv behindern, wodurch eine Möglichkeit zur Verfügung steht, den relativen Anteil der einzelnen Nanokristallflächen zu steuern.

Der Ligand kann auch ein bei der Synthese freigesetztes Nebenprodukt sein. Werden z.B. während der Synthese Metallcarbonylkomplexe zersetzt, so entsteht CO, das an zahlreiche Metalloberflächen stark binden kann.^[73] Das adsorbierte CO kann die Anlagerung des Metalls effektiv behindern oder völlig blockieren, sodass eine synthetische „Todeszone“ entsteht, ein Regime geringer Übersättigung, bei dem praktisch kein Kristallwachstum mehr stattfindet.^[74] Dieses adsorbatinduzierte Blockieren des Kristallwachstums entspricht dem Phänomen der Oberflächenvergiftung in der Katalyse. Es soll auch erwähnt werden, dass viele Nanokristalloberflächen die Oxidation von CO zu CO_2 in Gegenwart von O_2 katalysieren können und dass das hergestellte CO_2 von solchen Oberflächen leicht desorbiert wird. Während dieses katalytischen Prozesses könnten die Oberflächenatome über die Oberfläche wandern, was mit weiteren morphologischen Veränderungen verbunden wäre.^[75] Die katalytische Oxidation von CO kann andererseits durch die Zugabe von Schwefel vergiftet werden, und die Adsorption von Schwefel (oder sogar O_2) auf der Metalloberfläche könnte hier eine ähnliche Wirkung haben wie die Adsorption von CO beim Nanokristallwachstum.^[76] Gold ist ein Ausnahmefall, da hier die Vergiftung bestimmter Plätze unwahrscheinlich ist.^[77] Im Allgemeinen wird die Endform eines Metallnanokristalls vom Zusammenspiel all dieser möglichen Wechselwirkungen bestimmt werden.

Ein Ligand kann einer Synthese in der Lösungsphase absichtlich zugegeben werden, um die Form des Nanokristalls gezielt zu steuern. Die chemische Wechselwirkung zwischen dem Liganden und der Metalloberfläche kann die Reihenfolge der freien Energien der einzelnen kristallographischen Flächen und somit ihre relativen Wachstumsgeschwindigkeiten verändern. Die Fläche mit der kleineren Anlagerungsgeschwindigkeit wird einen größeren Anteil an der Nanokristalloberfläche erhalten. PVP ist z.B. ein polymerer Ligand, dessen Sauerstoffatome am stärksten an die $\{100\}$ -Flächen von Ag und Pd binden.^[70] Diese bevorzugte Komplexierung kann, bei ausreichender Größe der Kristallkeime, die Anlagerung von Metallatomen an die anderen Kristallflächen bewirken. Bei einkristallinen Kristallkeimen, die ausschließlich von $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Flächen begrenzt sind,

werden die Metallatome dann bevorzugt an die kaum passivierten {111}-Flächen adsorbieren. Diese Adatome wandern dann auf die Flächenkanten, was zur Verlängerung der {100}-Flächen und zur Bildung eines Nanowürfels mit >25 nm Kantenlänge führt.^[78] Eine ähnliche Wirkung als ionischer Ligand kann Bromid haben. Wegen seiner sehr viel geringeren Größe kann Br^- an die {100}-Flächen von Ag-, Au-, Pd- und Pt-Nanokristallen mit einer Kantenlänge von <25 nm selektiv adsorbieren und so die Bildung kleinerer Nanowürfel, rechteckiger Nanozylinder und achteckiger Nanostäbe induzieren.^[26] Ähnlich wie bei den einkristallinen Kristallkeimen entstehen aus mehrfach verzwilligten Kristallkeimen mit dekaedrischem Querschnitt Nanostäbe oder Nanodrähte mit fünfeckigem Profil, wenn die {100}-Seitenflächen durch Br^- oder PVP stabilisiert werden.^[68,70] Analog entstehen aus einfach verzwilligten Kristallkeimen regelmäßige Bipyramiden oder Nanostäben, wenn ihre {100}-Oberflächen durch Br^- oder PVP stabilisiert werden.^[63a,68] Es ist anzumerken, dass Br^- nicht nur absichtlich zugegeben wird, sondern auch als mögliche Verunreinigung vieler chemischer Reagentien oder als Gegenion in ionischen Tensiden wie Cetyltrimethylammoniumbromid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ oder CTAB) vorkommt.^[79] Zumindest für Pd hat man festgestellt, dass Citrat-Ionen, anders als PVP und Br^- , am stärksten an die {111}-Flächen binden, sodass in diesem Fall die Bildung von Oktaedern, Ikosaedern und Dekaedern begünstigt ist.^[66,80]

Die Steuerung einer Nanokristallform mithilfe eines Liganden kann so verstanden werden, dass die freien Oberflächenenergien einzelner Flächen durch Chemisorption des Liganden thermodynamisch günstiger werden. Trotz der Bedeutung der Oberflächenkomplexierung sind die genauen Mechanismen dieses Prozesses aber längst nicht klar. Eine entscheidende Hürde ist das Fehlen experimenteller Methoden zur Bestimmung der Molekülstruktur von Liganden (insbesondere von Polymeren) auf der Nanokristalloberfläche. Zwar wurde die Gegenwart einer Ligandenschicht auf der Oberfläche von Nanokristallen^[81,82] spektroskopisch bestätigt, z.B. durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS), FTIR- und Raman-Spektroskopie, aber keine dieser Methoden eignet sich zur Bestimmung der Konfiguration und Packung der Ligandenmoleküle. Diese Situation wird sich möglicherweise bald durch neue Verfahren auf der Basis von SPM und der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) ändern.^[83] Rechnergestützte Studien können unser Verständnis der Oberflächenkomplexierung ebenfalls voranbringen. So wurde jüngst gefunden, dass die freigesetzte Bindungsenergie bei der Bindung von Citronensäure an eine Ag(111)-Oberfläche $13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt, während der Wert für eine Ag(100)-Oberfläche bei $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegt.^[84] Der enorme Unterschied zwischen diesen Bindungsenergien wurde damit erklärt, dass Citronensäure auf den Ag(100)- und Ag(111)-Oberflächen unterschiedliche Molekülsymmetrien annehmen kann. Die angenähert dreizählige Symmetrie der Citronensäure passt zur Symmetrie der Ag(111)-Oberfläche und resultiert in der Bildung von vier Ag-O-Bindungen pro Molekül. Durch die Wanderung eines Wasserstoffatoms innerhalb der an die Ag(111)-Oberfläche gebundenen Cit-

ronensäure werden außerdem die Elektronen der Methylen-Carboxysauerstoffatome aktiviert, was eine zusätzliche Bindungsaffinität für die (111)-Oberfläche ergibt. Bezüglich der Ag(100)-Oberfläche liegt dagegen eine Fehlpassung des Citronensäuremoleküls vor, wodurch nur zwei Ag-O-Bindungen gebildet werden. Ähnliche Analysen könnten zur Identifizierung geeigneter Liganden führen, die sich für die Stabilisierung anderer Kristallflächen eignen. Von polymeren, polyvalenten Liganden nimmt man allerdings an, dass sie auf andere Weise wirken als kleine Moleküle mit nur einigen wenigen Bindungsstellen.^[85]

4.2. Zwillingsdefekte und Stapelfehler

fcc-Metalle haben eine kubische Kristallstruktur, weshalb ihnen die intrinsische Triebkraft zur Bildung von eindimensionalen (1D) oder zweidimensionalen (2D) Nanokristallen fehlt. Es ist offensichtlich, dass ausgeprägt anisotrope Formen nur dann erhalten werden können, wenn die kubische Gittersymmetrie auf irgendeine Weise gebrochen wird. Ein solcher Symmetriebruch ist durch den Einbau von Zwillingsdefekten oder Stapelfehlern in den Nanokristall möglich. Für Metalle sind zwei Hauptarten solcher Nanokristalle bekannt: fünffach verzwilligte Nanostäbchen oder Nanodrähte (1D-System)^[68,70,79] und Nanoplättchen (2D-System).^[57–61] Der Anwesenheit von Liganden wurde eine wichtige Rolle beim anisotropen Wachstum zugeschrieben. Ihre Wirkung besteht entweder in der bevorzugten Adsorption an bestimmte Kristallflächen (z.B. {100} bei PVP und {111} bei Citrat)^[70] oder, im Fall von Tensiden, im räumlichen Einschluss der Reaktion in Micellen.^[25,86] Die beiden Mechanismen können zwar erklären, wie die Bildung anisotroper Nanokristalle durch Liganden unterstützt wird, einige andere experimentelle Beobachtungen bleiben aber rätselhaft. So können Nanostäbchen und Nanoplättchen auch bei der thermischen Verdampfung im Vakuum ohne die Anwesenheit eines Liganden erhalten werden,^[87] und man muss auch andere Wachstumsmechanismen in Betracht ziehen. Da Nanostäbchen und Nanoplättchen Zwillingsdefekte oder Stapelfehler enthalten, wird die kubische Symmetrie auf natürliche Art gebrochen.

Stapelfehler sind in dichtgepackten, aus hexagonalen Atomschichten mit sechszähliger Symmetrie aufgebauten Gittern häufig. Die Stapelfolge dieser Schichten im ccp-Gitter sollte ABCABCABC sein. Stapelfehler verändern diese Abfolge in einer oder zwei Schichten (z.B. ABCABABC). Ein Zwillingsdefekt ist ein Sonderfall, bei dem sich durch die Stapelfehler eine Spiegelebene ergibt.^[88] Da Ag und Au von allen fcc-Metallen die niedrigsten Energiebarrieren für den Einbau von Stapelfehlern haben, können in ihre Kristalle Ebenendefekte leicht eingebaut werden. Simulationen haben gezeigt, dass die Gegenwart solcher Schichtdefekte selbst-propagierende Stufen schafft, die als aktive Zentren für das Kristallwachstum dienen können.^[89]

Beim Vorliegen eines einzelnen Schichtdefekts (z.B. eines Zwillings- oder Stapelfehlers) können sich in einem frühen Wachstumsstadium wegen der sechszähligen Symmetrie des fcc-Gitters hexagonale Plättchen bilden. Nach Lofton und

Sigmund können dabei sechs Seitenflächen gebildet werden, die das Ende der Defektschicht darstellen, sodass sich konkave und konvexe Oberflächentypen abwechseln (Abbildung 8a).^[52b] Da jeder Platz auf einer konvexen Oberfläche nur drei nächste Nachbarn hat, ist die Stabilisierungsenergie

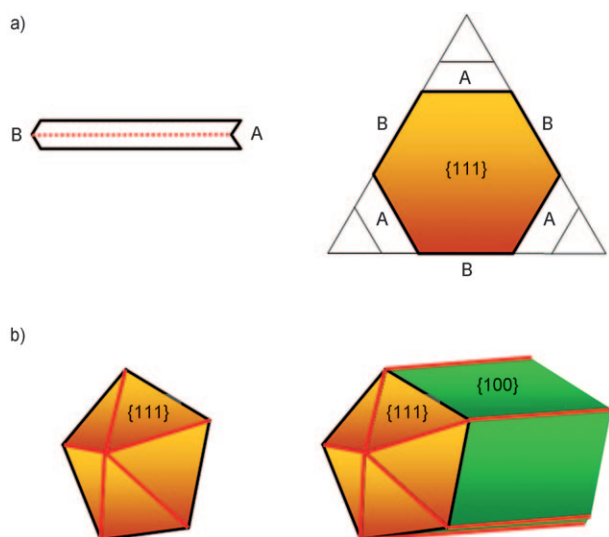


Abbildung 8. a) Modell eines hexagonalen Plättchens mit einer einzelnen Zwillingsfläche sowie konkaven (A) und konvexen Flächen (B). Atome addieren hauptsächlich an die konkave Oberfläche, an der die Transformation von hexagonalen zu dreieckigen Plättchen vor sich geht. b) Modelle eines dekaedrischen Kristallkeims und eines fünffach verzwilligten Stabes. Die fünf Komponenten des Dekaeders sind durch {111}-Zwillingsflächen voneinander getrennt. Die {100}-Seitenflächen und {111}-Endflächen des fünffach verzwilligten Stabes sind grün bzw. orange, Zwillingsflächen sind durch rote Linien gekennzeichnet (mit Genehmigung nach Lit. [52b], Copyright 2005 Wiley-VCH).

für die Atomanlagerung an dieser Oberfläche vergleichsweise klein. Daraus folgt, dass die Atome auf dieser Oberfläche leicht wieder in die Lösung gelangen und dass umgekehrt eine hohe Energiebarriere für die Anlagerung von Atomen vorliegt. Hingegen entspricht die konkave Oberfläche einer Furche (einer selbstpropagierenden Stufe), an der die Zahl der nächsten Nachbarn eines Adatoms und somit die Stabilisierungsenergie erhöht ist. Die Atomanlagerung wird in diesem Fall begünstigt. Insgesamt kann die schnelle Anlagerung an die konkaven Seitenflächen bei einem Kristall mit einem einzelnen Schichtdefekt letztlich zum Verschwinden gerade dieser Flächen führen, sodass ein dreieckiges Plättchen mit drei konvexen Seitenflächen entsteht.

Die bevorzugte Addition von Atomen an die konkave Struktur kann auch mit dem Konzept des chemischen Potentials (definiert als Gibbs-Energie pro Atom) erklärt werden. Das chemische Potential eines Atoms auf einer gekrümmten Oberfläche lässt sich mit der Gibbs-Thomson-Formel [Gl. (3)] ausdrücken, in der R_1 und R_2 zwei Hauptkrümmungsradien, $\Delta\mu$ die Änderung des chemischen Potentials und Ω das Atomvolumen sind.

$$\Delta\mu = \gamma\Omega(1/R_1 + 1/R_2) \quad (3)$$

Bei einer konvexen Oberfläche ist die Krümmung positiv, und das chemische Potential eines Atoms auf dieser Oberfläche ist daher größer als auf einer ebenen Oberfläche. Das chemische Potential auf einer konkaven Oberfläche ist dagegen relativ klein. Da Atome die Plätze mit dem geringsten chemischen Potential bevorzugen, wird die Anlagerung von Atomen nur auf Plätzen des konkaven Typs erfolgen.

Am Wachstum fünffach verzwilligter Nanostäbe sind Mehrfachzwillingsdefekte beteiligt. Es wurde vorgeschlagen, dass die Nanostäbe aus dekaedrischen Kristallkeimen entlang der Achse parallel zu den Zwillingsflächen wachsen (Abbildung 8b).^[52a] Fasst man ein Dekaeder als Anordnung aus fünf über Zwillingsflächen miteinander verbundener Tetraeder auf, dann stellt jede Ecke einen Punkt dar, in dem eine konkave Fläche auswächst, sodass fünf Kanten und zwei Achsenpunkte als konvexe Flächen verbleiben. In diesem Fall sollte ein dekaedrischer Kristallkeim zu einem großen Dekaeder und nicht zu einem fünffach verzwilligten Nanostab heranwachsen, was bisher bei einer typischen Synthese aber noch nicht beobachtet wurde. Für das anisotrope Wachstum muss deshalb eine andere Einflussgröße entscheidend sein. Wenn sich Atome in einem Dekaeder weit entfernt von der Mittelachse befinden, sollte eine sehr starke Gitterspannung entstehen. Diese Gitterspannung steigt daher drastisch an, wenn der dekaedrische Kristallkeim einem lateralen Wachstum unterliegt. Im Unterschied dazu erhöht ein Wachstum entlang der Achse parallel zu den Zwillingsflächen des Dekaeders die Spannungsenergie nicht. Dekaedrische Kristallkeime wachsen deshalb bevorzugt entlang dieser Achse, sodass fünffach verzwilligte Nanostäbe und anschließend Nanodrähte entstehen. Eine weitere Voraussetzung für ein solches Wachstum ist die Anwesenheit eines Liganden in der Lösung, der die neu gebildeten {100}-Seitenflächen durch Chemisorption stabilisiert.

4.3. Die Entstehung von Kristallformen

Die charakteristische Gestalt eines Kristalls (oder die relativen Größen seiner Flächen) wird in der Kristallographie als Habitus bezeichnet.^[90] Die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen sind die primären Einflussgrößen für den Kristallhabitus. Setzt sich die Oberfläche des Kristalls aus einer Kombination verschiedener Flächen zusammen, so kann sich sein Habitus während des Kristallwachstums verändern. Das Kristallwachstum ist in der Tat ein sehr dynamischer Prozess! Man stelle sich z.B. einen oktagonalen 2D-Kristall mit einer Abfolge aus schnell und langsam wachsenden Kanten vor. Die Abbildung 9 zeigt, dass sich die langsam wachsenden Kanten bei fortwährendem Kristallwachstum auf Kosten der schneller wachsenden Kanten ausdehnen, bis schließlich ein von langsam wachsenden Kanten begrenztes Quadrat entstanden ist. Im dreidimensionalen Fall entsprechen die schnell wachsenden Kanten den Ecken eines abgestumpften Würfels, und die Endform des Kristalls wäre ein von langsam wachsenden Flächen begrenzter Würfel. Entsprechen die schnell wachsenden Kanten im 3D-Fall hingegen den Flächen eines abgestumpften Würfels, so wäre die Endform des Kristalls ein Oktaeder, das von

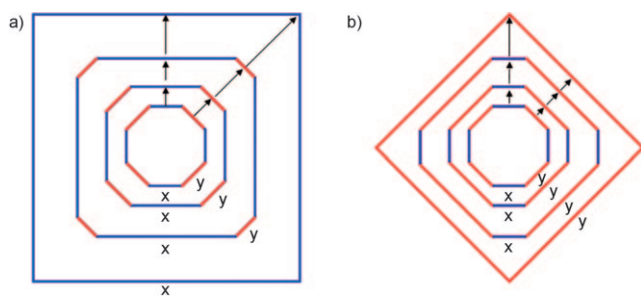


Abbildung 9. Die Entstehung der Form eines imaginären 2D-Kristalls in aufeinander folgenden Wachstumsschritten. a) Eine rasche Anlagerung an die y-Kanten (relativ zur Anlagerung an die x-Kanten) führt zur Verlängerung der x-Kanten und letztendlich zum Verschwinden der y-Kanten und umgekehrt (b). Die Länge der Pfeile ist direkt proportional zur Wachstumsgeschwindigkeit. Wird der Kristall nur noch von einer Flächenart umschlossen, so bleibt seine Form über die Zeitdauer des Wachstums stabil, falls keine erneute Oberflächenmodifizierung durch Ätzen, Ostwald-Reifung und/oder Komplexierung stattfindet.

diesen langsam wachsenden Flächen umschlossen wird. In einem solchen dynamischen Prozess können sich bestimmte kristallographische Flächen des Nanokristalls selektiv auf Kosten anderer vergrößern, sodass sich die Gestalt des Kristall verändert. Yang und Mitarbeiter haben z. B. gezeigt, dass sich ein fcc-Einkristall von einem Würfel in ein Kuboktaeder und weiter in ein Oktaeder verwandeln kann, wobei der Anteil der {111}- gegenüber den {100}-Flächen zunimmt.^[91] Wie die Abbildung 10 zeigt, wandern die Metallatome bei ihrer Anlagerung an die {100}-Flächen eines Nanowürfels zu den Flächenkanten und verlängern somit die {111}-Flächen. Bei Fortdauer dieses Vorgangs wird aus dem Würfel ein Kuboktaeder und schließlich ein Oktaeder. Ein solcher Umwandlungsprozess von einer Form in eine andere wird auch als Überwachsen bezeichnet. Bereits im Abschnitt 4.1 wurde dargelegt, dass ein in der Synthese zugesetzter Ligand die Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen modifizieren und eine drastische Veränderung der Endform des Nanokristalls bewirken kann.

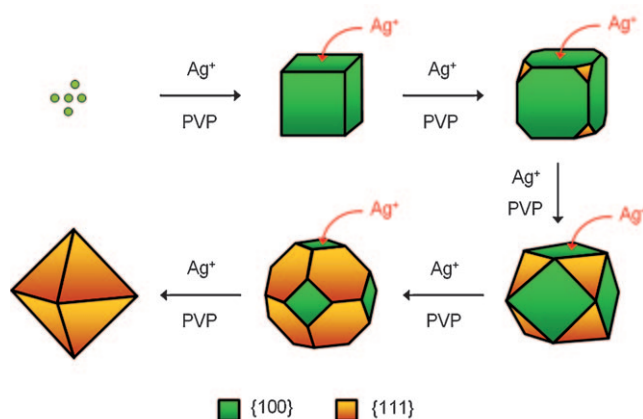


Abbildung 10. Überwachsen von Ag-Nanokristallen durch die kontinuierliche Abscheidung von Ag-Atomen auf den {100}-Flächen eines Ag-Nanowürfels, woraus sich schließlich ein Oktaeder mit {111}-Flächen ergibt (mit Genehmigung nach Lit. [67a], Copyright 2006 Wiley-VCH).

4.4. Epitaktisches und nichtepitaktisches Wachstum mit Impfkristallen

Um ein Wachstum von Nanokristallen zu erreichen, kann man der Synthese bereits vorhandene Nanokristalle mit wohldefinierten Flächen zugeben, die als Primärzentren für die (in diesem Fall heterogene) Keimbildung und das Kristallwachstum dienen. Ordnen sich die beim Kristallwachstum eingebauten Metallatome in der Kristallstruktur des Impfkristalls an, so ist dieser Prozess epitaktisch. Dies ist dann der Fall, wenn Impfkristalle und anwachsende Atome die gleiche chemische Identität haben. Dieses Verfahren wird etwa zur Herstellung von Au-Nanostäben aus Au-Impfkristallen angewendet (siehe Abschnitt 5.3).^[92] Erstaunlicherweise überträgt sich die Zwillingsstruktur der Impfkristalle beim epitaktischen Wachstum auf den gesamten Nanokristall, dessen Endform sich aber aufgrund der in den Abschnitten 4.1 und 4.3 diskutierten Einflussgrößen von der des Impfkristalls unterscheiden kann.

Ein epitaktisches Wachstum kann auch mit Impfkristallen erreicht werden, die sich von den eingebauten Atomen chemisch unterscheiden; man spricht dann von heteroepitaktischem Wachstum. Heteroepitaxie in Kombination mit einer Gasphasenabscheidung ist ein etabliertes Verfahren zur Herstellung von funktionellen Heterostrukturen oder Übergängen, in der Lösungsphase wird diese Methode aber erst seit kurzem angewendet.^[93] Die Voraussetzung für heteroepitaktisches Wachstum ist eine enge Übereinstimmung der Gitter des Impfkristalls und der abgeschiedenen Atome (die Gitterfehlpassung von Pd und Pt beträgt z. B. nur 0.77 %). In den Abschnitten 5.1 und 5.4 wird noch ausführlich dargelegt, dass diese Methode für die Herstellung dimetallischer Kern-Schale-Nanokristalle geeignet ist (Abbildungen 11 und 12), wobei der Kern dem Impfkristall der heteroepitaktischen Abscheidung entspricht.^[94] Bei einer großen Gitterfehlpassung zwischen dem Impfkristall und dem abgeschiedenen Material (z. B. 4.08 % bei Au und Pt) wird heteroepitaktisches Wachstum wegen der großen Spannungsenergie unvorteilhaft. Das Wachstum verläuft dann nicht mehr konform, und der Habitus des entstehenden Kristalls lässt sich aus der Struktur des Impfkristalls nicht unbedingt vorhersagen (siehe Abschnitt 5.3). Xie und Mitarbeiter haben diese Methode erst vor kurzem genauer untersucht. Die dabei hergestellten Au/Pd-Kern-Schale-Würfel (Gitterfehlpassung 4.71 %) zeigten, dass ein konformes Wachstum selbst bei größeren Gitterfehlpassungen durchaus noch möglich ist. Die Autoren gaben an, dass für konformes Wachstum neben einer nicht zu großen Gitterfehlpassung (< 5 %) auch die Bindungsenergien der beiden Metallkomponenten wichtig sind.^[94b]

5. Fallstudien verschiedener Metalle

Das erstes Beispiel einer Formkontrolle bei der Synthese von Metallnanokristallen beschrieben El-Sayed und Mitarbeiter mit der Herstellung von Pt-Nanowürfeln und Pt-Tetraedern.^[95] Kurz darauf erschienen Arbeiten über Au-Nanostäbe,^[96] FePt-Nanowürfel,^[97] Ag-Nanoplättchen^[98] und Ag-Nanowürfel.^[78a] Auf diese ersten Beispiele folgten zahlreiche

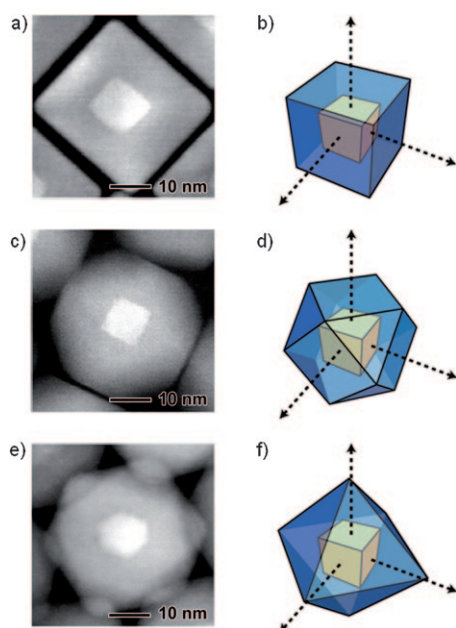


Abbildung 11. Elektronenmikroskopische Charakterisierung des binären Pt/Pd-Kern-Schale-Nanokristalls, der durch heteroepitaktische Abscheidung von Pd auf kubischen Pt-Impfkristallen erhalten wurde: a, b) Würfel; c, d) Kuboktaeder; e, f) Oktaeder (mit Genehmigung nach Lit. [94a], Copyright 2007 Nature Publishing Group).

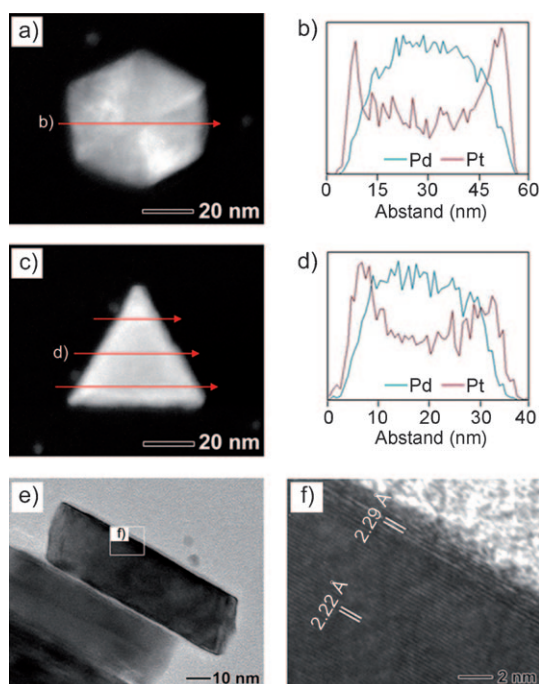


Abbildung 12. Elektronenmikroskopische Charakterisierung der binären Pd/Pt-Kern-Schale-Nanoplättchen, die durch heteroepitaktisches Wachstum von Pt-Schalen auf Pd-Nanoplättchen als Impfkristallen erhalten wurden. a–d) STEM-Bilder und die entsprechende Profilinie für die Zusammensetzung über den Querschnitt der Pd/Pt-Kern-Schale-Nanoplättchen für a, b) hexagonale und c, d) dreieckige Plättchen. e, f) HRTEM-Bilder der Seitenflächen der Pd/Pt-Kern-Schale-Nanoplättchen, die die durchgehenden Gitterstreifen vom Pd-Kern (Gitterabstand: 2.22 Å) zur Pt-Schale (Gitterabstand: 2.29 Å) zeigen (mit Genehmigung nach Lit. [94c], Copyright 2008 American Chemical Society).

Arbeiten, die die Formkontrolle bei der Herstellung von Nanokristallen anderer Metalle und mit anderen Formen zum Thema hatten. Nachfolgend geben wir eine Bestandsaufnahme dieser Studien, wobei wir jeweils die in den Abschnitten 1–4 skizzierten Prinzipien hervorheben wollen. Wir beginnen die Diskussion mit Pd, von dem die meisten Formen erzeugt wurden. Wir möchten vermitteln, dass Pd ein ideales Modellsystem für das Verständnis der Synthese von Metallnanokristallen ist. Die Form von Pd-Kristallen lässt sich besonders gut steuern und die beim Wachstum von Pd-Nanokristallen geltenden Prinzipien können leicht auf andere fcc-Metalle und Legierungen übertragen werden.

5.1. Pd

Palladium ist hochinteressant wegen seiner außerordentlichen Absorptionsfähigkeit für H_2 . Die Aufnahmekapazität von Pd für H_2 beträgt bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck bis zum 900fachen seines Eigenvolumens, was Pd zu einem günstigen und sicheren Speichermedium für H_2 macht. Fein verteiltes Pd ist auch ein guter Katalysator für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen und für Crack-Prozesse. Viele C-C-Bindungen in der organischen Chemie wie die Heck- und die Suzuki-Kupplung beruhen auf der Katalysatorwirkung von Pd^0 oder einer seiner Verbindungen.^[99] Eine Hauptanwendung von Pd sind heute katalytische Konverter, die bis zu 90 % der umweltschädigenden Autoabgase (Kohlenwasserstoffe, CO und NO) in weniger schädliche Stoffe wie CO_2 und N_2 umwandeln. Für alle aufgezählten Anwendungen wäre es höchst vorteilhaft, wenn die eingesetzten Pd-Nanokristalle nur eine einzige, für die betreffende Anwendung geeignete Flächenart aufweisen würden.^[100]

Wird eine Probe durch relativ schnelle Reduktion oder Zersetzung hergestellt, so entstehen die Pd-Nanokristalle mit der Form des Wulff-Polyeders. Bei der Reduktion ist Na_2PdCl_4 aufgrund seiner Stabilität an Luft und seiner guten Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln die am häufigsten eingesetzte Vorstufe. Für den oxidativen Ätzprozess ist in diesem Fall kein zusätzliches Cl^- nötig, da das Anion bereits bei der Reduktion vom Salz freigesetzt wird. $Pd(NO_3)_2$ ist ebenfalls kommerziell erhältlich und käme als Vorstufe für Pd in Betracht, allerdings ist es hygroskopisch und neigt zur Hydrolyse zu $Pd(OH)_2$.^[101] Generell eignen sich Alkohole, Glycole und Hydrazin als Reduktionsmittel zur schnellen Reduktion verschiedener Pd-Vorstufen.^[60,102] Ethylenglycol hat die besondere Eigenschaft, im normalen Temperaturbereich der Pd-Nanokristallsynthese sowohl als Lösungsmittel als auch als primäres Reduktionsmittel zu fungieren. Eine typische, bei 110°C an Luft durchgeführte Synthese mit Na_2PdCl_4 als Vorstufe ergibt nach 5 min ein Produkt aus 90 % Wulff-Polyedern (Größe ca. 8 nm) und 10 % mehrfach verzwilligten Partikeln (MTPs, Dekaaeder und Ikosaeder).^[60a] Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 3 h beseitigt der oxidative Ätzprozess alle MTPs, und es bleiben nur noch Wulff-Polyeder übrig (Abbildung 13a).^[64a] Bei Fortsetzung der Reaktion über 3 h hinaus unterliegen selbst diese Einkristallstrukturen der Wirkung des oxidativen Ätzens. Mit dieser Methode ist es also schwierig, Pd-Nanokristalle zu erzeugen,

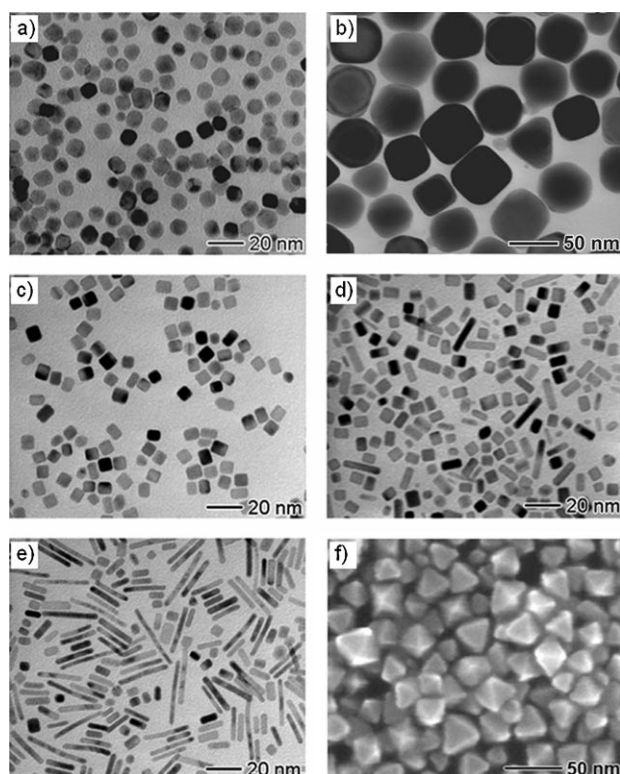


Abbildung 13. Elektronenmikroskopische Bilder von einkristallinen Pd-Nanokristallen: a) in Ethylenglycol mit PVP als Ligand hergestellte Wulff-Polyeder (mit Genehmigung nach Lit. [64a], Copyright 2005 American Chemical Society); b) leicht abgestumpfte Nanowürfel, hergestellt in Ethylenglycol mit PVP als Ligand und Fe^{III} -Spezies als Ätzmittel (mit Genehmigung nach Lit. [78b], Copyright 2005 American Chemical Society); c) Nanowürfel, hergestellt in Wasser in Gegenwart von KBr und mit PVP als Reduktionsmittel; d) Nanostäbe, hergestellt in einer Mischung aus 90.9% Wasser und 9.1% Ethylenglycol in Gegenwart von KBr; e) Nanostäbe, hergestellt in einer Mischung aus 72.7% Ethylenglycol und 27.3% Wasser in Gegenwart von KBr (mit Genehmigung nach Lit. [64d], Copyright 2007 American Chemical Society); f) Oktaeder, hergestellt mit Citronensäure als Reduktionsmittel und Ligand sowie mit einer hohen Konzentration der Pd-Vorstufe (mit Genehmigung nach Lit. [80], Copyright 2007 Wiley-VCH).

die größer als 10 nm sind. Außerdem ist PVP zu groß für eine signifikante Komplexierung der sehr kleinen Nanokristalle, sodass sich die < 10 nm großen Pd-Nanokristalle nicht als perfekte Würfel bilden, sondern die Strukturmerkmale des Wulff-Polyeders behalten.

Diese Studie zeigte einen Weg auf, wie man in Lösung die Population verzwilligter Strukturen durch oxidative Ätzprozesse steuern kann. Darüber hinaus ist es aber insbesondere für Katalyseanwendungen wünschenswert, einkristalline Pd-Nanokristalle mit einer einzigen Flächenart (z.B. Würfel statt Wulff-Polyeder) herstellen zu können. Zwei Ansätze hierfür hat man untersucht: 1) die Anpassung der Reduktions- und Oxidationsbedingungen der Polyolsynthese und 2) die Verwendung eines kleineren Liganden als PVP. Mit der ersten Methode wurden durch die Zugabe von Fe^{III} -Spezies zu einer Polyolsynthese bei 90°C Pd-Nanowürfel mit einer Kantenlänge von bis zu 50 nm erhalten. In diesem Fall verstärkte die Fe^{III} -Zugabe die Oxidation von Pd^0 , was die Zahl

der im Keimbildungsstadium gebildeten Kristallisationskerne effektiv verminderte.^[78b] Bei gleicher Vorstufenkonzentration bedeuten weniger Kristallisationskerne, dass größere Endprodukte entstehen. Die Endgröße der Pd-Nanokristalle konnte auf diese Weise einfach durch Erhöhung der Konzentration der Fe^{III} -Spezies gesteuert werden. Durch die Komplexierung mit PVP erhielten diese größeren einkristallinen Nanokristalle eine kubische Form mit leicht abgerundeten Ecken (Abbildung 13b).

Die zweite Methode wurde mit Br^- als einem etwas kleineren Liganden realisiert. Im speziellen Fall gelang die Bildung von {100}-Flächen und die Entwicklung von Pd-Nanowürfeln mit einer Kantenlänge von 8 nm (Abbildung 13c).^[64d] Die Synthese wurde in Wasser mit PVP als Reduktionsmittel ausgeführt, und XPS- sowie EDX-Analysen zeigen, dass Br^- an die {100}-Flächen der sehr kleinen Pd-Nanokristalle chemisorbiert. Die selektive Chemisorption von Br^- verändert die Reihenfolge der Oberflächenenergien der einzelnen Flächen, sodass bei geringen Größen nun Nanowürfel anstelle von Wulff-Polyedern gebildet werden.

In der gleichen Studie stellte man fest, dass Br^- auch ein anisotropes Wachstum von kubischen Nanokristallen initiieren konnte, wenn eine erhöhte Reduktionsgeschwindigkeit infolge der Zugabe von Ethylenglycol als Reduktionsmittel vorlag. In einer Reaktion mit Ethylenglycol, Wasser, PVP und KBr (siehe Abbildungen 13d und e) wurden somit von {100}-Flächen begrenzte Pd-Nanostäbe synthetisiert.^[64d] Man fand, dass eine Erhöhung der Ethylenglycolkonzentration zur Vergrößerung des Aspektverhältnisses der Nanostäbe führte. Mit Ascorbinsäure und Natriumcitrat als Reduktionsmittel in Wasser sowie CTAB als Ligand wurden in einem weiteren Beispiel Pd-Nanonadeln mit einem rechteckigen, sich verzweigenden Profil erzeugt.^[103] Zwar sind die Ursache wie auch die Art und Weise des anisotropen Wachstums noch nicht vollständig aufgeklärt, aber man geht davon aus, dass ein lokaler oxidativer Ätzprozess in Gegenwart von Br^- beteiligt ist. Da die chemisorbierte Br^- -Schicht die weitere Anlagerung von Pd-Atomen an den Pd-Nanokristall verhindert, muss die Oberfläche irgendwie aktiviert werden, damit das Kristallwachstum fortgesetzt werden kann. Bei einem kubischen Nanokristall könnte ein lokaler oxidativer Ätzprozess selektiv nur eine der sechs Flächen für die Anlagerung aktivieren. Werden der angeätzten Stelle durch beschleunigte Reduktion anschließend ausreichend viele Pd-Atome zugeführt, so kann die Anlagerung dieser Atome den vom Ätzen verursachten Verlust auf dieser Fläche mehr als ausgleichen. Somit wird die kubische Symmetrie gebrochen und letztendlich die Bildung eines Nanostabes ermöglicht. Kontinuierliches Wachstum setzt die Bereitstellung einer ausreichenden Menge von Pd-Atomen voraus, sodass man im vorliegenden Beispiel eine relativ hohe Reduktionsgeschwindigkeit benötigt. Diese wird durch eine hohe Ethylenglycolkonzentration im Wasser erreicht. Bei einem Nanokristall mit der Gestalt eines Wulff-Polyeders führt die selektive Aktivierung einer achteckigen Fläche durch lokalisiertes oxidatives Ätzen zu einem Nanostab, dessen Oberfläche aus einer Kombination von {100}- und {110}-Flächen besteht. Wie bei der Bildung von Pd-Nanonadeln muss der genaue Mechanismus noch geklärt werden. Wir glauben, dass neben der

Ligandenwirkung des Tensids auch das Br^- des CTAB eine entscheidende Rolle spielen könnte.

Neben einkristallinen Kristallkeimen treten im Pd-System noch zahlreiche verzwilligte Strukturen auf.^[104] Wie eingangs erörtert, sind verzwilligte Kristallkeime bei der Polyolreduktion wegen der korrosiven Umgebung schwer zu realisieren. In einer neueren Studie haben wir aber gesehen, dass diese Kristallkeime mit Citronensäure oder Citrat-Ionen gegen oxidatives Ätzen geschützt werden konnten.^[66,80] Zwei Mechanismen könnten diese Beobachtung erklären: 1) Da die Zusätze mit der Adsorption von Sauerstoff konkurrieren, ist auf den Pd-Oberflächen weniger immobilisierter Sauerstoff vorhanden, oder 2) die Zusätze können mit dem adsorbierten Sauerstoff reagieren, der dabei aufgebraucht wird. Welcher Mechanismus auch immer vorliegt – die Zugabe von Citronensäure oder Citrat-Ionen bietet eine Möglichkeit, verzwilligte Pd-Nanokristalle mit {111}-Flächen (Dekaeder und Ikosaeder) und auch einkristalline Oktaeder zu stabilisieren, vermutlich aufgrund einer starken Bindung von Citrat an die {111}-Flächen.

Der Schlüssel zur zielgerichteten Herstellung dieser Nanokristallformen bei gleichzeitiger Unterdrückung konkurrierender Formen liegt in der Kontrolle der Population der verschiedenen Kristallkeimarten, die in der Synthese auftreten können. Tatsächlich gelang es uns mit einem einfachen System bestehend aus einer wässrigen Lösung von Na_2PdCl_4 , PVP und Citronensäure, eine Bandbreite dieser Kristallkeime zu erzeugen und, durch die Kontrolle der Konzentration und Reduktionsgeschwindigkeit der Vorstufe, eine Feinabstimmung ihrer Ausbeuten zu erreichen.^[66,80] Eine Simulation hat gezeigt, dass Pd bei kleinen ($N < 100$), mittleren ($100 < N < 6500$) und großen ($N > 6500$) Abmessungen ikosaedrische und dekaedrische Cluster bzw. Cluster mit der Gestalt eines Wulff-Polyeders bevorzugt.^[54] Da die Zahl der Pd-Atome in einem Kristallkeim stark mit der Atomkonzentration in der Lösung korreliert, ist also eine große Atomkonzentration die Voraussetzung für die Bildung von Kristallkeimen mit der Gestalt eines Wulff-Polyeders und schließlich Oktaeders. Zwei Faktoren bestimmen die Atomkonzentration: 1) die Geschwindigkeit der Reduktion und 2) die Konzentration der Vorstufe. Da die Citronensäure ein mildes Reduktionsmittel ist, muss die Konzentration der Pd-Vorstufe bei dieser Synthese relativ hoch gehalten werden. In diesem Fall werden Pd-Oktaeder mit über 90 % Ausbeute gebildet (Abbildung 13 f). Dieses Verfahren eignet sich auch zur Herstellung von Pd-Dekaedern in hoher Ausbeute. Hierfür ist die Konzentration der Citronensäure oder der Citrat-Ionen zu erhöhen, damit die {111}-Flächen hinreichend komplexiert werden, sodass die Oberflächenenergie der {111}-Flächen vermindert und die aus der Verzwilligung resultierende Spannungsenergie kompensiert wird. Auf diese Weise gelingt eine wirkungsvolle Stabilisierung der dekaedrischen Kristallkeime selbst dann, wenn die Zahl der Atome oberhalb jenes mittleren Bereichs liegt, in dem die Erzeugung dekaedrischer Kristallkeime, die sich später zu großen Dekaedern entwickeln können, bevorzugt ist (Abbildung 14 a). Wird schließlich die Atomkonzentration wesentlich vermindert, indem man weniger Pd-Vorstufe einsetzt, so werden ikosaedrische Kristallkeime bevorzugt, und Pd-

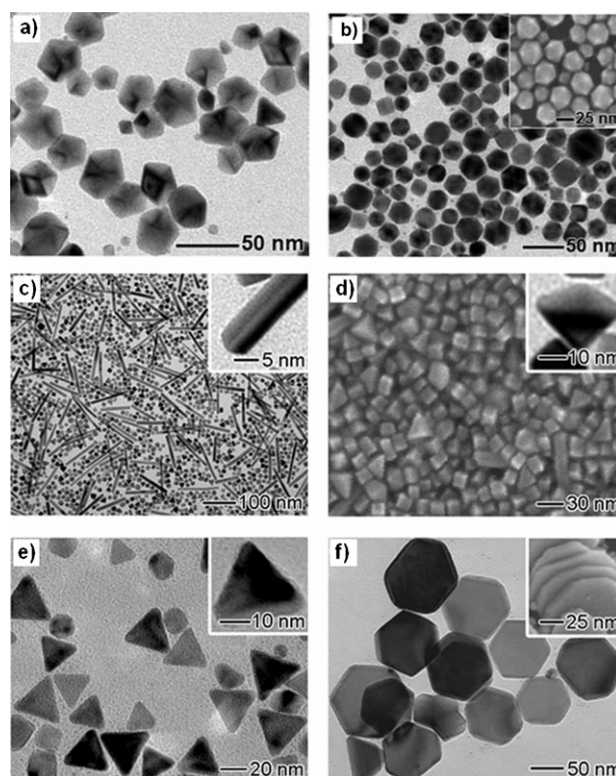


Abbildung 14. Elektronenmikroskopische Bilder von Pd-Nanokristallen mit Zwillingsdefekten: a) Dekaeder, hergestellt mit Citronensäure als Reduktionsmittel und Ligand, das wie die Pd-Vorstufe in einer hohen Konzentration eingesetzt wurde (mit Genehmigung nach Lit. [80], Copyright 2007 Wiley-VCH); b) Ikosaeder, hergestellt mit Citronensäure als Reduktionsmittel und Ligand sowie mit einer geringen Konzentration der Pd-Vorstufe (mit Genehmigung nach Lit. [80], Copyright 2007 Wiley-VCH); c) fünfmal verzwilligte Nanostäbe (in einem Gemisch mit Würfeln), hergestellt mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel in Wasser und in Gegenwart von Bromid; d) einfach verzwilligte regelmäßige Bipyramiden (in einem Gemisch mit Würfeln), hergestellt in Wasser in Gegenwart von Bromid mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel (mit Genehmigung nach Lit. [68], Copyright 2007 Elsevier); e) dreieckige Nanoplättchen, hergestellt in Ethylenglycol in Gegenwart von FeCl_3 und HCl (mit Genehmigung nach Lit. [60], Copyright 2005 American Chemical Society); f) hexagonale Nanoplättchen, hergestellt in Wasser mit PVP als Reduktionsmittel (mit Genehmigung nach Lit. [59b], Copyright 2006 American Chemical Society).

Ikosaeder sind nunmehr das Hauptprodukt (Abbildung 14 b).^[66,80]

Neben Citronensäure kann auch Ascorbinsäure als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Ascorbinsäure induzierte bei 80°C in der Gegenwart von Br^- anisotropes Wachstum dekaedrischer Kristallkeime, die schließlich zu fünfeckigen Nanostäben führten, deren {100}-Seitenflächen vermutlich von Br^- -Ionen stabilisiert wurden.^[68] Obgleich in diesem System ein mäßiger oxidativer Ätzprozess stattfindet, bleiben die fünfmal verzwilligten Nanostäbe über einen langen Zeitraum stabil. Aus einfach verzwilligten Kristallkeimen bildeten sich bei der gleichen Synthese außerdem regelmäßige Bipyramiden, deren {100}-Flächen durch Br^- stabilisiert waren. Das typische Produkt enthält 30 % fünfmal verzwilligte, 150 nm lange Nanostäbe, 17 % MTPs, 18 % einfach verzwilligte regelmäßige Bipyramiden und 35 % Nanowür-

fel (Abbildung 14c). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C verstärkte den oxidativen Ätzprozess in diesem System beträchtlich. Das ist auch der Grund, weshalb mehrfach verzwilligte Strukturen im Endprodukt nur selten gefunden werden, obwohl der Anteil an regelmäßigen Bipyramiden in der Endproduktverteilung noch bis 30 % beträgt (Abbildung 14d).

Bei stark verlangsamter Reduktion der Pd-Vorstufe werden in hoher Ausbeute Pd-Nanoplättchen gebildet, was auf eine kinetisch kontrollierte Reaktion hinweist. Diese Nanoplättchen können dreieckig oder sechseckig sein, wobei man bei einigen der Synthesen fand, dass sich die sechseckigen Plättchen während des Kristallwachstums in die dreieckige Form umwandeln. Diese Transformation beruht vermutlich auf dem von Lofton und Sigmund vorgeschlagenen Mechanismus (siehe Abschnitt 4.2).^[52b] Zahlreiche Methoden wurden entwickelt, um die Erzeugung der Pd-Atome zu verlangsamen.^[58–60,105] Bei Polyolsynthesen kann die Netto-reduktion durch eine Fe^{III}-Spezies oder das O₂/Cl[−]-Paar gehemmt werden, die beide oxidative Ätzmittel für Pd⁰ sind.^[60] Die Ätzwirkung des O₂/Cl[−]-Paares lässt sich durch die Zugabe einer Säure noch verstärken. Die Reduktionsgeschwindigkeit konnte über die Konzentration der Fe^{III}-Spezies präzise gesteuert werden, sodass entweder dreieckige oder sechseckige Pd-Nanoplättchen entstanden (siehe Abbildung 14e für dreieckige Nanoplättchen). Eine weitere Möglichkeit, eine niedrige Reduktionsgeschwindigkeit zu erreichen, ist der Einsatz eines milden Reduktionsmittels (z. B. PVP, Formiat, Methanol oder Glycolat) bei niedrigen Temperaturen. Mit ¹³C-NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass kommerziell erhältliches PVP Hydroxygruppen an den Kettenenden trägt.^[59a] Ebenso wie langkettige Alkohole kann ein solches Polymer als mildes Reduktionsmittel in einer kinetisch kontrollierten Synthese von Pd-Nanoplättchen wirken (Abbildung 14f).^[59b] Darüber hinaus lässt sich die Reduktionsgeschwindigkeit auch über das Verhältnis PVP/Vorstufe und das Molekulargewicht von PVP steuern. Eine dritte Methode ist die langsame Erzeugung von Pd-Atomen durch die Zersetzung eines Pd-Octandionat-Komplexes in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen, wodurch sechseckige Pd-Nanoplättchen in hoher Ausbeute erhalten wurden.^[58a] Schließlich wurde auch über eine RNA-vermittelte Synthese von Pd-Nanoplättchen berichtet.^[105] Hier stellte man fest, dass die Bildung einer plättchenförmigen Morphologie von der RNA-Sequenz abhing. Interessanterweise wurden in einer ähnlichen Reaktion Pd-Nanowürfel gebildet, wenn eine andere RNA-Sequenz verwendet wurde. Anzumerken ist, dass die Zuckereinheit der RNA Hydroxygruppen enthält, die ebenfalls an der Reduktion der Pd-Vorstufe beteiligt sein könnten.

Eine neue Studie beschreibt polyedrische Pd-Nanokristalle mit einer Kantenlänge > 30 nm, die heteroepitaktisch durch Animpfen mit Pt-Nanowürfeln (wie sie in Abschnitt 5.4 diskutiert werden) hergestellt wurden. Die Nanowürfel dienten als Keimbildungszentren für das kontrollierte Überwachsen der Pd-Nanokristalle.^[94a] Durch die sehr kleine Gitterfehlpassung zwischen Pt und Pd hatten die Endprodukte eine wohldefinierte Pt/Pd-Kern-Schale-Struktur. Durch Kontrolle der NO₂-Konzentration während der Syn-

these gelang es, die Wachstumsgeschwindigkeiten entlang der <100>- und <111>-Richtungen so einzustellen, dass Oktaeder, Kuboktaeder und Würfel entstanden (Abbildung 11). Das NO₂ wurde in diesen Beispielen in situ durch die Zersetzung von HNO₃ in Gegenwart von HCl gebildet. Das entstandene NO₂ kann auf der Pd-Oberfläche unter Bildung von NO und atomarem Sauerstoff dissoziieren. Das NO wird desorbiert, während der atomare Sauerstoff auf der Oberfläche verbleibt und somit die Wachstumsgeschwindigkeiten einzelner Flächen modifizieren sollte.

5.2. Ag

Die traditionellen Einsatzgebiete für Silber liegen im Kunsthandwerk und in der Photographie (Reduktion photoempfindlicher Ag-Halogenide).^[9] In neuerer Zeit sind viele katalytische Anwendungen insbesondere in nanopartikulärer Form hinzugekommen, etwa bei Oxidationsreaktionen und oxidativen Kupplungen, z. B. bei der Herstellung von Formaldehyd aus Methanol und Luft.^[106] Ag-Nanopartikel sind gegenwärtig sogar der einzig verfügbare Katalysator für die Umsetzung von Ethylen zu Ethylenoxid, einer industriell wichtigen Vorstufenverbindung. Wegen ihrer vielseitigen Anwendung als Substrate für SERS, optische Marker und optische Nahfeldsonden sind Silber-Nanostrukturen ausgiebig erforscht worden.^[15] AgNO₃ ist wegen seiner guten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln die experimentell am häufigsten eingesetzte Vorstufe für die Herstellung von Ag-Nanokristallen über die Reduktionsroute. Allerdings ist AgNO₃ auch außerordentlich lichtempfindlich, was sich, wie in Abschnitt 2.2 diskutiert, nicht unwesentlich auf die Art der in Lösung vorliegenden Ag-Spezies auswirken kann. Deshalb muss diese Vorstufe mit großer Sorgfalt gelagert und gehandhabt werden.

Wie bei anderen fcc-Metallen sind Ikosaeder, Dekaaeder und Wulff-Polyeder die thermodynamisch bevorzugten Ag-Nanokristallformen. Simulationen zufolge ist das Größenintervall, in dem Ag-Ikosaeder und Ag-Dekaaeder bevorzugt werden, viel breiter als bei anderen Metallen (Tabelle 2).^[54] Unter den meisten Reaktionsbedingungen werden deshalb mehrfach verzwilligte Kristallkeime dominieren. Natürlich kann man die mehrfach verzwilligten Kristallkeime genauso wie beim Pd-System selektiv durch oxidatives Ätzen entfernen (siehe Abbildung 7).^[62] In der Praxis hat sich das oxidative Ätzen mit dem Cl[−]/O₂-Paar im Ag-System als ein recht langsamer Prozess erwiesen, und einkristalline Produkte entstehen bei dieser Reaktion erst nach einigen Tagen. Der oxidative Ätzprozess kann mithilfe einer Protonensäure verstärkt werden (entweder durch direkte Zugabe von HCl oder Umwandlung aus H₂).^[107] Auf diese Weise wurden einkristalline Ag-Nanowürfel in weniger als 12 h erhalten. Es ist anzumerken, dass Ag-Kuboktaeder (Abbildung 15a) und perfekte Nanowürfel (Abbildung 15b) erst beobachtet werden, nachdem die Ag-Nanokristalle auf über 20 nm gewachsen sind. Ab dieser Größe kann PVP als polymerer Ligand die Bildung von {100}-Flächen unterstützen. Kleinere Einkristalle verringern ihre Gesamtoberfläche, indem sie die Gestalt eines Wulff-Polyeders oder Kugelgestalt annehmen.

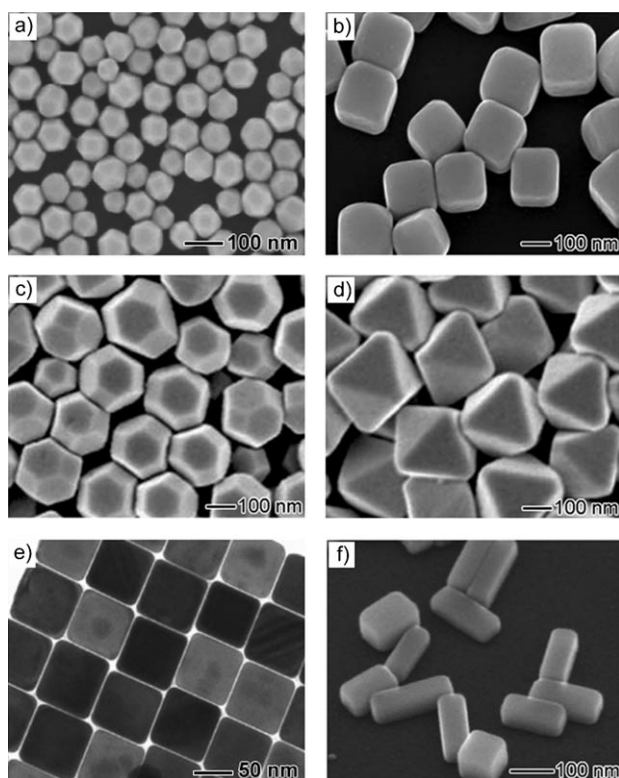


Abbildung 15. Elektronenmikroskopische Bilder von einkristallinen Ag-Nanokristallen: a) Kuboktaeder, hergestellt in Ethylenglycol mit PVP als Ligand (mit Genehmigung nach Lit. [62], Copyright 2004 American Chemical Society); b) Nanowürfel, hergestellt in Ethylenglycol mit PVP als Ligand (mit Genehmigung nach Lit. [78a], Copyright 2002 American Association for the Advancement of Science); c) abgestumpfte Oktaeder, hergestellt in 1,5-Pentandiol in Gegenwart von PVP und Cu^{2+} -Ionen; d) Oktaeder, hergestellt in 1,5-Pentandiol in Gegenwart von PVP und Cu^{2+} -Ionen (mit Genehmigung nach Lit. [67a], Copyright 2006 Wiley-VCH); e) Nanowürfel, hergestellt durch modifizierte Silber-Spiegelreaktion in Gegenwart von Br^- mit Glucose als Reduktionsmittel (mit Genehmigung nach Lit. [110b], Copyright 2005 American Chemical Society); f) Nanoquader, hergestellt in Ethylenglycol in Gegenwart von PVP und Br^- (mit Genehmigung nach Lit. [63b], Copyright 2007 American Chemical Society).

Während sich das oxidative Ätzen als außerordentlich wirksam für die Kontrolle der Population verzwilligter Kristallkeime in Lösung erweist, verhindert die Trägheit dieses Prozesses im Falle des Ag-Systems eine Synthese im großen Maßstab.

Kürzlich haben wir eine außerordentlich schnelle Herstellungsmethode für Ag-Nanowürfel beschrieben, die offenbar ohne oxidativen Ätzvorgang abläuft.^[108] Vor der Zugabe von PVP und AgNO_3 wird hier dem Ethylenglycol eine ppm-Menge Sulfid oder Hydrosulfid zugegeben. Infolge der AgNO_3 -Zugabe bilden sich Ag_2S -Cluster oder Nanokristallite, die als Ausgangspunkte für die Keimbildung dienen können, indem sie die Reduktion von Ag^+ katalysieren.^[109] In einer ähnlichen Arbeit gelang auch Yang und Mitarbeitern die Erzeugung einkristalliner Ag-Nanowürfel innerhalb einiger Minuten, indem sie einer Polyolsynthese auf der Basis von 1,5-Pentandiol eine Spur CuCl_2 zusetzten.^[67a]

Die Rolle des Cu-Salzes wurde zwar nicht diskutiert, aber man kann annehmen, dass sich die einkristallinen Kristallkeime durch einen ähnlichen Mechanismus wie von uns beschrieben bilden. Eine interessante Beobachtung war, dass sich die Ag-Nanowürfel mit zunehmender Größe in abgestumpfte Oktaeder (Abbildung 15c) und anschließend in Oktaeder umwandeln (Abbildung 15d). Bei dieser Synthese wurde zwar PVP verwendet, aber die Oberflächenenergie der {100}-Flächen wird dadurch scheinbar nicht so stark abgesenkt, dass sie unter die Energie der {111}-Flächen sinkt. Der Grund dafür könnte sein, dass die während der Synthese produzierte Menge an PVP nicht ausreichte.

Neben PVP kann auch eine Zugabe von Br^- zu einer Polyolsynthese die Bildung von {100}-Flächen und demzufolge von Ag-Nanowürfeln unterstützen (Abbildung 15e).^[110] Bei geeigneten Bedingungen kann Br^- sogar anisotropes Wachstum und somit die Umwandlung der Ag-Nanowürfel in Nanoquader mit rechteckigen Profilen induzieren (Abbildung 15f).^[63b] Der betreffende Wachstumsmechanismus ist zwar nicht vollständig geklärt, aber man nimmt an, dass er dem Wachstum von Pd-Nanoquadern analog ist, das Br^- -Chemisorption und lokalisiertes oxidatives Ätzen einschließt.

Da Ag chemisch viel aktiver ist als Pd, ist die Wirkungsweise von Br^- bei der Synthese von Ag-Nanokristallen viel komplizierter. So wurde beobachtet, dass die Zugabe von Br^- zu einer Polyolsynthese von Ag oxidatives Ätzen induziert, obwohl Br^- weniger korrosiv ist als Cl^- . Bei der richtigen Br^- -Konzentration (60 μM , Ag/Br 1700:1) werden somit alle verzwilligten Kristallkeime entfernt. Vermindert man die Br^- -Konzentration um 50 %, so werden lediglich die reaktiven, mehrfach verzwilligten Kristallkeime aus der Lösung entfernt, und es verbleibt eine Mischung aus einkristallinen und einfach verzwilligten Kristallkeimen, die zu Ag-Nanowürfeln bzw. regelmäßigen Bipyramiden heranwachsen (Abbildung 16a).^[63a] Interessanterweise ist es auch möglich, in einfach verzwilligten Kristallkeimen anisotropes Wachstum zu induzieren, und zwar durch eine Verdoppelung der AgNO_3 -Konzentration und Senken der Reaktionstemperatur. Die dabei entstehenden Ag-Nanostäbe haben eine einzelne Zwillingssebene, die entlang ihrer Längsachse verläuft (Abbildung 16b).^[69]

Wie bei einfach verzwilligten Kristallkeimen erhält man aus dekaedrischen Ag-Kristallkeimen 1D-Nanostrukturen wie Nanostäbe und Nanodrähte, wenn anisotropes Wachstum induziert wird. Das Profil des gebildeten Kristalls ist nun allerdings fünfeckig (Abbildung 16c).^[111–113] Während man in ersten Studien noch angenommen hatte, dass kleine Pt- oder Ag-Nanopartikel für das anisotrope Wachstum notwendig sind,^[111] ergaben nun neuere Untersuchungen, dass dies nicht der Fall ist. Alles was benötigt wird, ist AgNO_3 , Ethylenglycol und PVP!^[70] PVP stabilisiert die {100}-Seitenflächen der Nanodrähte, und die inneren Zwillingsdefekte der ursprünglichen Kristallkeime induzieren das eindimensionale Wachstum. Die Voraussetzung für die Bildung mehrfach verzwilligter Kristallkeime (und daher von Nanodrähten) in hoher Ausbeute ist, dass das oxidative Ätzen während der Synthese blockiert wird. Dies wurde für das Ag-System erreicht, indem man einfach ein Inertgas durch die Reaktionslösung leitete^[62] oder ein redoxaktives Metallsalz, beispielsweise $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$

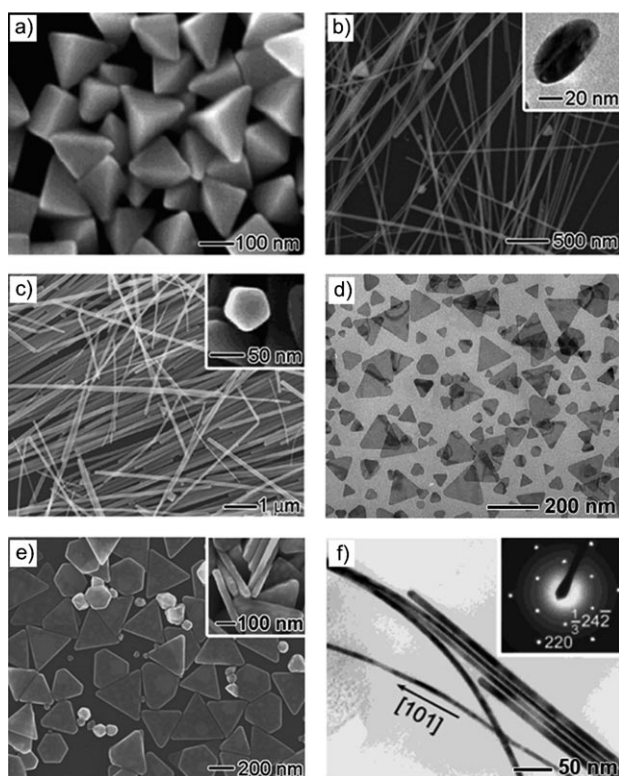


Abbildung 16. Elektronenmikroskopische Bilder von Ag-Nanokristallen mit Zwillingsdefekten: a) einfach verzwilligte regelmäßige Bipyramiden, hergestellt in Ethylenglycol in Gegenwart von PVP und Br^- (mit Genehmigung nach Lit. [63a], Copyright 2006 American Chemical Society); b) einfach verzwilligte Nanostäbe, hergestellt in Ethylenglycol in Gegenwart von PVP und Br^- (mit Genehmigung nach Lit. [69], Copyright 2006 American Chemical Society); c) fünffach verzwilligte Nanostäbe, hergestellt in Ethylenglycol mit PVP als Ligand (mit Genehmigung nach Lit. [65], Copyright 2005 American Chemical Society); d) Nanoplättchen, hergestellt durch lichtinduzierte Umwandlung von Ag-Nanokugeln (mit Genehmigung nach Lit. [115a], Copyright 2003 Nature Publishing Group); e) Nanoplättchen, hergestellt in Wasser mit PVP als Reduktionsmittel (mit Genehmigung nach Lit. [59a], Copyright 2006 Wiley-VCH); f) Nanobänder, hergestellt durch Erhitzen einer wässrigen Dispersion von Ag-Kolloiden zum Rückfluss (mit Genehmigung nach Lit. [61b], Copyright 2003 American Chemical Society).

oder $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$, zugab, wodurch sich die Geschwindigkeit der Ag-Abscheidung relativ zur Oxidation erhöhte.^[65,114]

Neben solchen Strukturen auf der Grundlage thermodynamisch bevorzugter Wulff-Polyeder sind auch kinetisch bevorzugte Strukturen erzielbar, und zwar wie beim Pd-System durch eine langsamere Bereitstellung von Ag-Atomen.^[115–117] Die erhaltenen Ag-Kristalle sind plättchenförmig (Abbildung 16d). Schon 2001 hatten Mirkin und Mitarbeiter beschrieben, wie Ag-Nanopartikel durch Ostwald-Reifung unter Photo- oder thermischer Umwandlung in Nanoplättchen übergehen.^[98] Um die Reduktion bei der Herstellung von Ag-Nanoplättchen zu verlangsamen, verwendet man häufig ein mildes Reduktionsmittel wie HO-terminiertes PVP, Ascorbinsäure oder Glycylglycin (Abbildung 16e).^[59] Eine andere Möglichkeit ist die Verlangsamung der Vorstufenreduktion durch Komplexierung der Ag^+ -Ionen mit einem stark koordinierenden Polymer wie Polyacrylamid (PAM),

dessen Aminogruppen mit Ag^+ -Ionen Komplexe bilden können.^[58b] Gemäß der Nernstschen Gleichung sollte eine solche Komplexbildung das Redoxpotential des Ag^+/Ag -Paares stark herabsetzen, was wiederum eine verminderte Reduktionsgeschwindigkeit zur Folge hat, was wiederum die Bildung von Nanoplättchen durch kinetisch kontrolliertes Wachstum begünstigt.

Schließlich wurden auch Ag-Nanobänder beobachtet (Abbildung 16 f), die, ähnlich wie in den frühen Studien über Nanoplättchen, durch thermische Umwandlung entstehen.^[61b] Der Wachstumsmechanismus für diese Klasse von Nanostrukturen ist noch nicht aufgeklärt; die innere Gitterspannung durch die Verzwilligung und die generell großen Oberflächen sollten dafür sorgen, dass die freie Gesamtenergie eines Nanobandes ähnlich wie bei einem Nanoplättchen ist. Diese Eigenschaften weisen darauf hin, dass Nanobänder kinetisch kontrollierte Produkte sind. Eine interessante Aufgabe wäre die Entwicklung eines kinetisch kontrollierten Reduktionsweges, mit dem solche Strukturen in hohen Ausbeuten hergestellt werden können.

5.3. Au

Gemessen an der Zahl von Veröffentlichungen gehört die Synthese von Au-Nanokristallen mit wohldefinierter Form zu den populärsten Forschungsthemen des letzten Jahrzehnts. Dies lässt sich vor allem mit den besonderen und in vielen Fällen auch abstimmbaren Eigenschaften von Au-Nanokristallen begründen (LSPR, Biokompatibilität, leichte Modifizierbarkeit der Oberfläche). Au-Nanokristalle bieten eine ideale Basis für chemische und biologische Sensoren und für Anwendungen in der Nanomedizin. Zum Beispiel können Au-Nanopartikel auf ihren Oberflächen leicht Proteinmoleküle adsorbieren, was mit einer Verschiebung in der LSPR der Nanopartikel verbunden ist.^[13] Solche mit spezifischen Antikörpern umhüllten Au-Nanokristalle können als Fühler für die Gegenwart und die Position von Antigenen auf Zelloberflächen dienen, und sie können möglicherweise therapeutische Wirkstoffe selektiv transportieren.^[14] Seit kurzem weiß man um die besonderen katalytischen Eigenschaften von Au-Nanopartikeln für eine Reihe von Oxidationsreaktionen. Die Leistung des Au-Katalysators hängt dabei stark von der Größe des Nanokristalls ab.^[118]

Es wurden zahlreiche Methoden zur Formkontrolle von Au-Nanokristallen vorgestellt, und wie bei den Pd- und Ag-Systemen sind die Auswahl des Reduktionsmittels, der Reaktionsbedingungen und des Stabilisators kritische Einflussgrößen für die Bildung einer bestimmten Form. Erwartungsgemäß ermöglichen starke Reduktionsmittel die Synthese thermodynamisch bevorzugter polyedrischer Au-Nanokristalle.^[119] Allerdings gibt es einige Besonderheiten. Im Unterschied zu den Ag- und Pd-Systemen scheint etwa die Bindung von PVP an Au nicht für die Bildung von {100}-Flächen auszureichen, was wohl auf eine unterschiedliche Oberflächenreaktivität zurückzuführen ist. Deshalb überwiegen einkristalline und mehrfach verzwilligte Au-Nanokristalle mit {111}-Flächen – d.h. Oktaeder (Abbildung 17a), abgestumpfte Tetraeder (Abbildung 17b), Ikosaeder (Abbil-

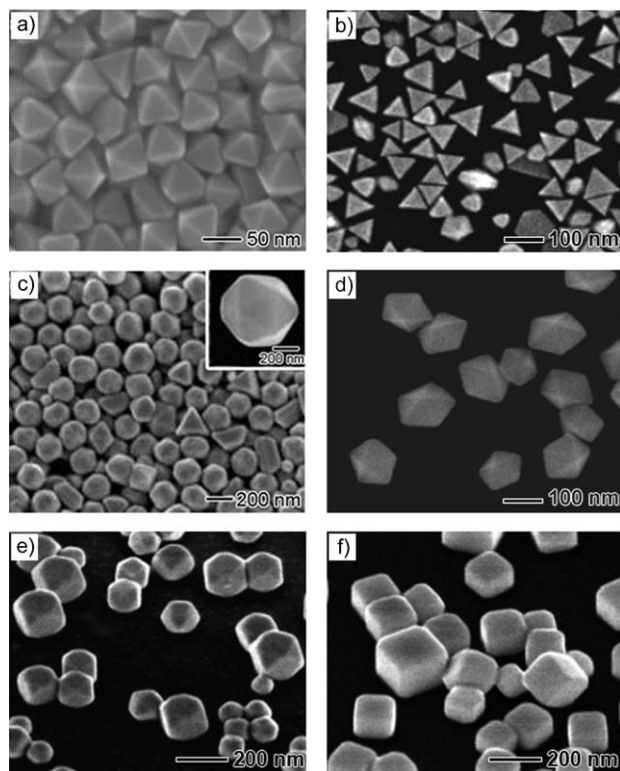


Abbildung 17. Elektronenmikroskopische Bilder von Au-Nanokristallen: a) Oktaeder, hergestellt mit PVP als Ligand in Polyethylenglycol 600 (PEG 600) (mit Genehmigung nach Lit. [120b], Copyright 2007 Wiley-VCH); b) abgestumpfte Tetraeder, hergestellt mit PVP als Ligand in Tetraethylenglycol (mit Genehmigung nach Lit. [120e], Copyright 2008 American Chemical Society); c) Ikosaeder, hergestellt in Ethylenglycol mit einer niedrigen Konzentration der Au-Vorstufe (mit Genehmigung nach Lit. [91], Copyright 2004 Wiley-VCH); d) Dekaaeder, hergestellt in Diethylenglycol mit einer hohen PVP-Konzentration (mit Genehmigung nach Lit. [120e], Copyright 2008 American Chemical Society); e) abgestumpfte Nanowürfel, hergestellt in 1,5-Pentandiol in Gegenwart von Ag^+ -Ionen mit PVP als Ligand; f) Nanowürfel, hergestellt in 1,5-Pentandiol in Gegenwart von Ag^+ -Ionen mit PVP als Ligand (mit Genehmigung nach Lit. [121b], Copyright 2006 American Chemical Society).

dung 17c) und Dekaaeder (Abbildung 17d) –, wohingegen in Pd- und Ag-Systemen typischerweise Kristalle mit {100}-Flächen auftreten.^[91, 120] Es ist interessant, dass Reaktionen in der Gegenwart von Ag^+ - oder Br^- -Ionen abgestumpfte (Abbildung 17e) oder perfekte Au-Nanowürfel ergeben (Abbildung 17f).^[91, 121]

Bei deutlich geringeren Reduktionsgeschwindigkeiten entstehen Au-Nanoplättchen, ähnlich wie bei den Pd- und Ag-Systemen. Diese kinetische Kontrolle lässt sich mit einem milden Reduktionsmittel wie Phenylendiamin, Zitronengrasextrakt, PVP oder Glucose erreichen, und sie ist auch unter Raumtemperaturbedingungen möglich. Die Nanoplättchen sind gewöhnlich sechseckig oder dreieckig (Abbildungen 18a und b).^[59b, 122] Au-Nanoplättchen können auch hergestellt werden, indem man die Konzentration der Au-Vorstufe in der Synthese soweit herabsetzt, dass die Konzentration der erzeugten Metallatome nicht für die Bildung der thermodynamisch bevorzugten Kristallkeime ausreicht.

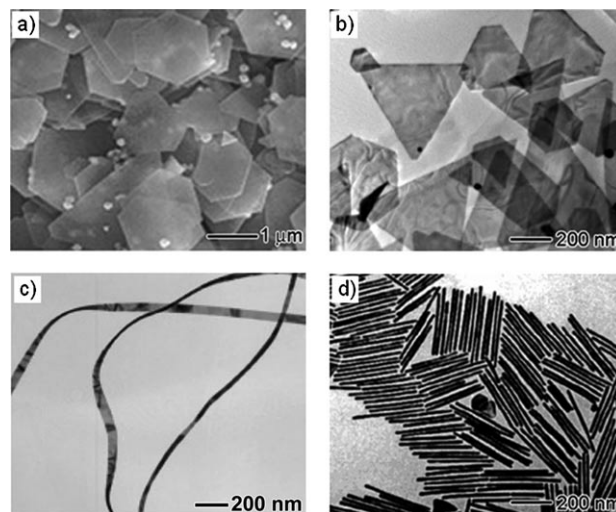


Abbildung 18. Elektronenmikroskopische Bilder von anisotropen Au-Nanokristallen: a) hexagonale Nanoplättchen, hergestellt mit *ortho*-Phenylendiamin als Reduktionsmittel (mit Genehmigung nach Lit. [122b], Copyright 2004 Wiley-VCH); b) dreieckige Nanoplättchen, hergestellt mit Seetang (*Sargassum* sp.) als Reduktionsmittel (mit Genehmigung nach Lit. [122], Copyright 2005 American Chemical Society); c) Nanobänder, hergestellt mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel und SDSn sowie CTAB als Tensiden (mit Genehmigung nach Lit. [126], Copyright 2008 American Chemical Society); d) fünffach verzwilligte Nanostäbe, hergestellt durch eine Impfmethode und mit CTAB als Ligand (mit Genehmigung nach Lit. [79a], Copyright 2001 American Chemical Society).

Stattdessen lagern sich die Au-Atome dann zu kleinen Clustern zusammen, die wiederum zu Nanokristallen agglomerieren.^[123] Durch die Art ihrer Entstehung enthalten diese Aggregate Zwillingsdefekte oder Stapelfehler, die die Entwicklung zu Au-Nanoplättchen begünstigen. Wie beim Ag können Au-Nanoplättchen außerdem durch photoinduzierte Ostwald-Reifung von Au-Nanopartikeln erhalten werden.^[124] Welche Methode man auch immer wählt, die erhaltenen Au-Nanoplättchen sind stets entweder sechseckig oder dreieckig, je nach Reaktionsgeschwindigkeit und/oder Reaktionszeit.^[125] Au-Nanobänder sind ein Sonderfall der plättchenförmigen Morphologie. So wurde HAuCl_4 in einem Tensidgemisch aus Natriumdodecylsulfonat (SDSn) und CTAB mit Ascorbinsäure reduziert.^[126] Wurde die Reaktion unterhalb Raumtemperatur durchgeführt, so war die Reduktion hinreichend träge, und die bandartige Morphologie wurde einem kooperativen Effekt zwischen den Tensiden zugeschrieben (Abbildung 18c). Au-Nanobänder erzeugte man auch unter Anwendung von Ultraschall mit Glucose als Reduktionsmittel.^[127]

Während in den vorangegangenen Abschnitten vor allem die Bedeutung der Reduktionskinetik für die Formkontrolle herausgestellt wurde, hat sich für das Au-System insbesondere auch die von Murphy und Mitarbeitern entwickelte Methode des Animpfens als außerordentlich wirksam erwiesen.^[79, 128] Bei dieser Methode werden zunächst kleine Au-Impfkristalle durch die schnelle Reduktion mit einem starken Reduktionsmittel erzeugt. Weiteres Vorstufenmaterial wird

dann zur Syntheselösung zugegeben und in Gegenwart eines Tensids oder polymerer Stabilisatoren langsam reduziert. Meist reduziert man HAuCl_4 in Gegenwart von verzwilligten citratkomplexierten Au-Impfkristallen und CTAB mit Ascorbinsäure, woraus anisotrope Au-Nanostäbe und -drähte resultieren. Der Querschnitt dieser 1D-Nanostrukturen ist fünfeckig, und ihre Oberflächen besteht aus $\{111\}$ -Flächen und schlecht definierten $\{100\}$ - und/oder $\{110\}$ -Seitenflächen (Abbildung 18d).^[129] Bei der Verwendung CTAB-komplexierter einkristalliner Impfkristalle und einer gleichzeitigen Zugabe von Ag^+ -Ionen zur Synthese entstehen interessanterweise einkristalline Nanostäbe mit $\{110\}$ -Seitenflächen und $\{100\}$ -Endflächen (Abbildung 19a).^[128,130] Erklärt wurde dies mit der bevorzugten Reduktion von Ag^+ auf den $\{110\}$ -Flächen durch Unterpotentialabscheidung. Die starke Bindung des CTAB an das abgeschiedene Ag verhindert die Abscheidung von Au auf den $\{110\}$ -Flächen, was zu anisotropem Wachstum führt. Abgesehen von der Zugabe von Br^- - und Ag^+ -Ionen lässt sich die Form des Nanokristalls außerdem durch die Änderung der Konzentration der Au-Impfkristalle bzw. der Au-Vorstufe beeinflussen. Ist die Konzentration der Impfkristalle relativ zu den Au-Atomen klein, so ist ein Überwachsen der Au-Nanokristalle möglich.^[121,131] Aus Au-Nanokristallen mit abgestumpft kubischer oder oktaedrischer Form können sich dann verzweigte Strukturen wie monopodale, multipodale (Abbildung 19b) und blumenartige Strukturen entwickeln.^[131a,b,f] Durch das Überwachsen von Au-Nanostäben können knochenförmige (Abbildung 19c), hantelförmige (Abbildung 19d) und bipyramidale Nanostrukturen entstehen.^[131c-e]

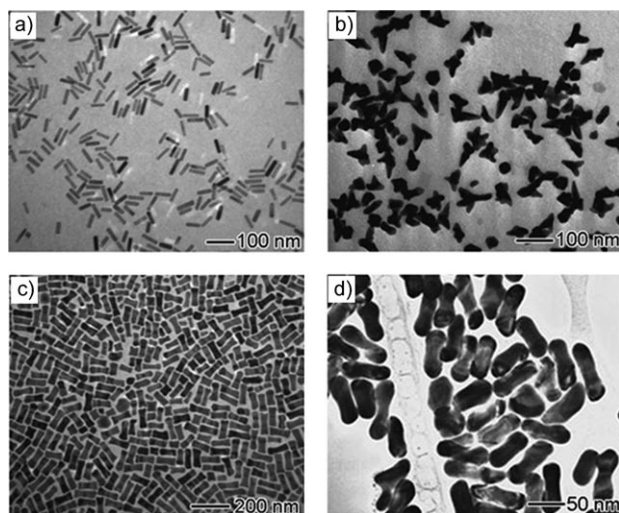


Abbildung 19. Elektronenmikroskopische Bilder von durch Animpfen hergestellten Au-Nanokristallen: a) Nanostäbchen, hergestellt in Gegenwart von Au-Impfkristallen, Ag^+ -Ionen und CTAB als Ligand (mit Genehmigung nach Lit. [128d], Copyright 2005 American Chemical Society); b) multipodale Nanopartikel, gebildet durch Überwachsen (mit Genehmigung nach Lit. [131a], Copyright 2004 American Chemical Society); c) knochenförmige Nanokristalle, gebildet durch Überwachsen (mit Genehmigung nach Lit. [128d], Copyright 2005 American Chemical Society); d) hantelförmige Nanokristalle, gebildet durch Überwachsen (mit Genehmigung nach Lit. [131c], Copyright 2005 Wiley-VCH).

Als eine weitere Variante der Animpfverfahren stellten Yang und Mitarbeiter eine modifizierte heteroepitaktische Methode vor,^[94a] bei der einkristalline Pt-Nanowürfel als Impfkristalle für das Wachstum von Au-Nanokristallen dienen. Im Unterschied zu der in Abschnitt 5.1 erörterten Pt/Pd-Studie der gleichen Autoren ist die Gitterfehlpassung beträchtlich (4.08 % Fehlpassung für Pt/Au gegenüber 0.77 % für Pt/Pd), und sie verursacht in diesem Fall ein nichtkonformes Wachstum. Man erhält am Ende eine hohe Ausbeute an Au-Nanostäben mit eingebauten Pt-Nanowürfeln.^[94a]

Neben Animpfmethoden sind auch elektrochemische^[96] und photochemische Verfahren^[132] zur Synthese einkristalliner Au-Nanostäbe und -drähte geeignet. Bemerkenswerterweise benötigt man in beiden Fällen Br^- . Beim Wachstum von Au-Nanostäben mittels Animpfen liegt Br^- ebenfalls in der Lösung vor, und zwar stammt es vom CTAB. Man hat spekuliert, ob CTAB das 1D-Wachstum durch die Bildung von Micellen induziert und dirigiert. Eine neue Studie belegt aber, dass die lange Kohlenstoffkette des CTAB für das Entstehen eines Au-Nanostabes gar nicht benötigt wird.^[64d] Aus diesen Beobachtungen und den für Pd- und Ag-Systeme bekannten Beispielen des 1D-Wachstums kann man schlussfolgern, dass Br^- für das 1D-Wachstum wichtiger ist als die Alkylkette des CTAB. Neben Au-Stäben und Au-Drähten wurden auch polyedrische Au-Nanokristalle durch Animpfverfahren erzeugt: Dekaeder, Würfel und Oktaeder.^[133]

Wir und auch andere Gruppen haben über die Synthese ultradünner Au-Nanodrähte mit Durchmesser < 2 nm berichtet, die ein interessantes Beispiel für das 1D-Wachstum von Au-Nanokristallen sind.^[134] Diese Strukturen werden in einem besonderen Wachstumsprozess gebildet. AuCl und Oleylamin werden in Hexan gemischt, und zuerst bildet sich durch aurophile Wechselwirkung ein polymerer Strang des Oleylamin-AuCl-Komplexes.^[134a] Der entstandene Komplex kann als eine lineare Kette aufgefasst werden, die aus einem $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ -Rückgrat besteht, das von Oleylamin umgeben wird (Abbildung 20a). Durch langsame Reduktion der Stränge mithilfe von Ag-Nanopartikeln erhält man ultradünne Au-Nanodrähte (Abbildung 20b). Interessanterweise zeigt eine HRTEM-Studie, dass diese Drähte in $\{111\}$ -Richtung wachsen, was wohl eine Folge ihres besonderen Wachstumsmechanismus ist (Abbildung 20c).

5.4. Pt

Seine einzigartigen Eigenschaften, unter anderem als Katalysator für die CO-Oxidation in katalytischen Konvertern, die H_2/O_2 -Reaktion in Brennstoffzellen, die Salpetersäureproduktion und das Cracken von Erdöl, machen Platin zu einem außerordentlich wertvollen Metall.^[7c] Es ist außerdem ein stabiles Elektrodenmaterial. Der sehr hohe Preis von Pt ist ein besonderer Anreiz, die für diese Prozesse erforderliche Menge an Pt zu reduzieren. Die Forschung hat sich deshalb darauf konzentriert, die Größe der Pt-Katalysatoren zu minimieren, um so eine maximale Oberfläche zu generieren. Viele Studien zielen außerdem auf eine Verbesserung der Selektivität von Pt-Nanokatalysatoren durch Exposition bestimmter Kristallflächen mit besonderer Aktivität für einen

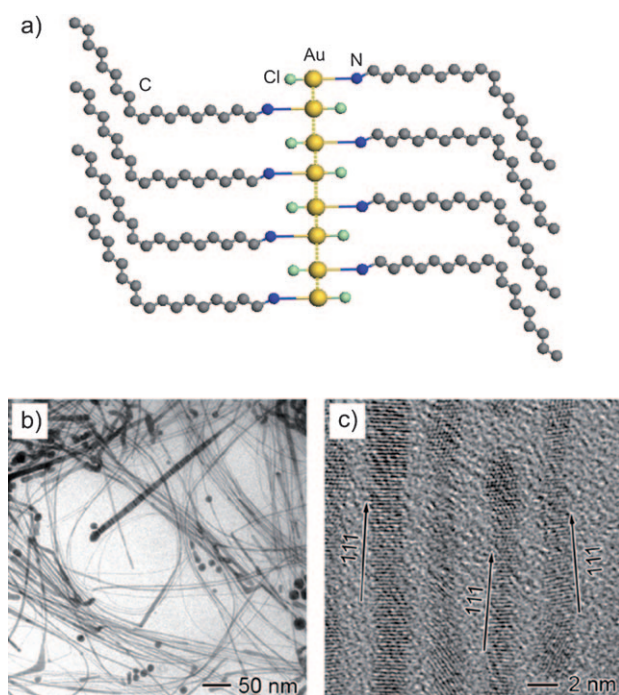


Abbildung 20. a) Bildung eines polymeren Strangs des Oleylamin-AuCl-Komplexes; b) TEM-Bild ultradünnner Au-Nanodrähte mit einem mittleren Durchmesser von 1,8 nm, gebildet durch die Reduktion des Oleylamin-AuCl-Komplexes mit 10 nm großen Ag-Nanopartikeln in Hexan; c) HRTEM-Bild, das die $\langle 111 \rangle$ -Wachstumsrichtung der meisten der Nanodrähte zeigt (mit Genehmigung nach Lit. [134a], Copyright 2008 American Chemical Society).

bestimmten Prozess ab. In diesem Zusammenhang wäre eine präzise Formkontrolle in der Synthese von Pt-Nanokatalysatoren von großem Vorteil.

Anders als beim Pd, Ag und Au sind verzwilligte Pt-Strukturen selten.^[135] Wahrscheinliche Ursache ist die hohe innere Spannungsenergie, die solche verzwilligten Pt-Kristalle hätten.^[136] Nachdem El-Sayed und Mitarbeiter 1996 erstmals über Pt-Würfel, Pt-Tetraeder und abgestumpfte Pt-Okttaeder berichtet hatten, ist die Reduktion von K_2PtCl_4 durch H_2 in Gegenwart von Natriumpolyacrylat als Ligand ausgiebig untersucht worden.^[95,137] Man beobachtete, dass sich die anfangs gebildeten Pt-Tetraeder durch die Abscheidung von Pt-Atomen auf den exponierten $\{111\}$ -Flächen erst in abgestumpfte Okttaeder und schließlich in Würfel verwandelten.^[58b] Die Ursache dieser selektiven Addition von Atomen auf den $\{111\}$ -Flächen scheint zu sein, dass die einzelnen Flächen unterschiedlich stark komplexiert werden können.^[58b] Die Konzentration des Liganden beeinflusste die Formentstehung ebenfalls.^[95] In einer ähnlichen Studie stellte man Pt-Nanowürfel (Abbildung 21a) und Pt-Kuboktaeder (Abbildung 21b) durch die Reduktion von K_2PtCl_4 mit H_2 her, das in situ durch Zersetzung von NaBH_4 gebildet wurde. Das bei diesen Untersuchungen verwendete Tensid war Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB). Beim Einsatz eines mildereren Reduktionsmittels, Ascorbinsäure, wurden Pt-Nanodendrite erhalten (Abbildung 21c).

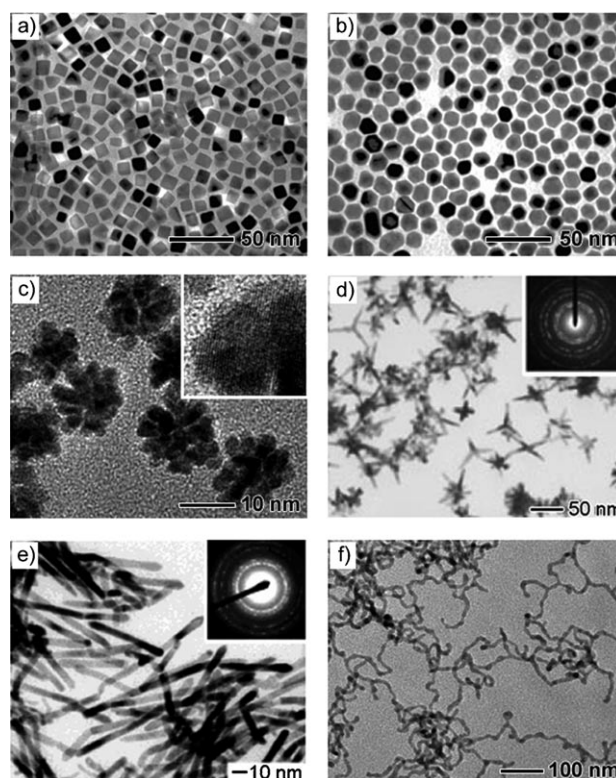


Abbildung 21. Elektronenmikroskopische Bilder von Pt-Nanokristallen unterschiedlicher Formen: a) Nanowürfel, hergestellt in Gegenwart von TTAB mit einer hohen NaBH_4 -Konzentration; b) Kuboktaeder, hergestellt in Gegenwart von TTAB mit einer niedrigen NaBH_4 -Konzentration (mit Genehmigung nach Lit. [144a], Copyright 2007 American Chemical Society); c) Nanodendrite, hergestellt mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel (mit Genehmigung nach Lit. [143b], Copyright 2004 American Chemical Society); d) tetrapodale Partikel, hergestellt in einem Polyolprozess in Gegenwart von Fe^{III} -Spezies, um die Anzahl der Kristallisationskerne herabzusetzen (mit Genehmigung nach Lit. [135b], Copyright 2005 Wiley-VCH); e) Nanodrähte, hergestellt in einem Polyolprozess in Gegenwart von Fe^{III} -Spezies, um die Reduktion zu verlangsamen (mit Genehmigung nach Lit. [135a], Copyright 2004 American Chemical Society); f) Netzwerk aus Nanodrähten, hergestellt in einem Zweiphasensystem Wasser/Chloroform in Gegenwart von CTAB mit NaBH_4 als Reduktionsmittel (mit Genehmigung nach Lit. [144b], Copyright 2007 American Chemical Society).

In einer neueren Arbeit wurden Pt-Nanokristalle durch Polyolreduktion synthetisiert, und zwar in der Gegenwart von PVP und mit Ag^+ als ionischem Mediator.^[138] Analog zum Wachstum von Au-Nanostäben nach Animpfen stellte man auch hier fest, dass eine Zugabe von Ag^+ die Endform der Nanokristalle beeinflussen kann. Wiederum verstärkt Ag^+ das Kristallwachstum entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtung, was nunmehr allerdings zur Bildung von Pt-Okttaedern führte. Wie beim Au kann auch das Überwachsen abgestumpfter Pt-Okttaeder verzweigte Strukturen hervorbringen. Dies wurde jedoch nur dann beobachtet, wenn eine geringe Kristallkeimkonzentration und eine hohe Konzentration an Pt-Atomen vorlag. Es gibt zwei Strategien, um diese Bedingungen zu erfüllen. Die erste verbindet oxidatives Ätzen durch eine Fe^{III} -Spezies mit einer Polyolreduktion, wodurch eine außerordentlich geringe Ausgangskonzentration der Pt-

Kristallkeime erhalten wird.^[135b] Danach wird der oxidative Ätzzvorgang blockiert, indem man kontinuierlich N_2 durch das Reaktionsgemisch leitet. Auf diese Weise wird eine hohe Konzentration von Pt-Atomen erzeugt und aufrechterhalten. Durch das Überwachsen der $\{111\}$ -Ecken bildeten sich aus kuboktaedrischen Pt-Kristallkeimen tetrapodale Pt-Nanopartikel (Abbildung 21 d). Die zweite Variante basiert auf der H_2 -Reduktion, und die Konzentration der Pt-Vorstufe wird so gewählt, dass ein Überwachsen möglich ist.^[139] Nach diesen ersten Studien wurden verzweigte Pt-Nanostrukturen noch mit weiteren, ähnlichen Methoden hergestellt, und erst kürzlich haben El-Sayed und Mitarbeiter über das Wachstum einkristalliner sternförmiger Pt-Nanostrukturen mit bis zu 30 Armen aus tetraedrischen Pt-Kristallkeimen berichtet.^[140]

Die Herstellungsbedingungen für einkristalline Pt-Nanodrähte entsprechen der oben erwähnten Polyolsynthese von tetrapodalen Pt-Partikeln, außer dass die Reaktion an Luft und nicht in N_2 stattfindet (Abbildung 21 e).^[135a] Im vorliegenden Fall hält man die langsame Reduktion der Vorstufe während der gesamten Reaktion aufrecht. HRTEM-Aufnahmen zeigten, dass diese Pt-Nanodrähte in $\langle 111 \rangle$ -Richtung wachsen, wie bereits zuvor die ultradünnen Au-Nanodrähte, die man aus der Reduktion von Oleylamin-AuCl-Komplexen erhält. Der Mechanismus des Nanodrahtwachstums entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist nicht klar, es könnte aber eine autokatalytische Keimbildung beteiligt sein.^[35] Aufgrund der sehr langsamen Reduktion könnte es sein, dass die Konzentration von Pt-Atomen in der Lösung für eine Keimbildung nicht ausreicht. Zwei Pt-Vorstufenkomplexe ($[PtCl_4]^{2-}$ oder die wassersubstituierte Form $[PtCl_2(H_2O)_2]$) könnten stattdessen wie in Abschnitt 2.1 beschrieben ein Dimer bilden, an das weitere Pt-Komplexe unter Bildung eines langkettigen Komplexes binden würden. Aus dieser langen Kette würde sich nach der Reduktion ein Pt-Nanodraht bilden, und aufgrund des besonderen Mechanismus könnte die Wachstumsrichtung hier eine andere sein als bei den Au- und Pd-Nanostäben. Es gelang auch, Pt-Nanostäbe und -drähte dieser gleichen Struktur auf Trägermaterialien wie Silica/Polymerkügelchen, Metallgaze, keramischen Nanofasern und Siliciumwafern wachsen zu lassen, was Katalyseanwendungen ermöglichen sollte.^[141] Außerdem wurden Pt-Nanostäbe und Pt-Drähte durch Anregung mit γ -Strahlen^[142] und durch das Animpfen mit Pd-Kristallkeimen^[141a] synthetisiert. Die Synthese in einem Zweiphasensystem Wasser/Chloroform mit CTAB-Zusatz lieferte schließlich miteinander verbundene Pt-Nanodrähte. Die Reduktion der Pt-Vorstufe und das Nanokristallwachstum unterlagen einer räumlichen Beschränkung durch das von den wurmartigen Micellen gebildete Netzwerk, das sich in den Chloroformtröpfchen gebildet hatte. Man nahm an, dass dieser räumliche Einschluss zur Bildung der besonderen Form beitrug (Abbildung 21 f).^[143,144]

Neben konventionellen Nanokristallen wurden auch unkonventionelle Pt-Nanokristalle mit hochindizierten Flächen hergestellt. Beispiele sind: $\{hk0\}$ -Tetrahexaeder, $\{hkk\}$ -Trapezoeder und $\{hhl\}$ -Trisoktaeder ($h > k > l$). Ein Tetrahexaeder (THH) hat die Symmetrie O_h und wird von 24 hochindizierten $\{hk0\}$ -Flächen begrenzt. Es kann als ein Würfel aufgefasst werden, dessen sämtliche Flächen von Pyramiden mit einer quadratischen Grundfläche überdacht sind. Wegen

der hohen Oberflächenenergien ist die Synthese dieser speziellen Nanokristalltypen für gewöhnlich kompliziert. Ein Durchbruch wurde kürzlich erreicht, indem man an polykristalline Pt-Kugeln mit einem Durchmesser von 750 nm (abgeschieden auf einem Substrat aus glasartigem Kohlenstoff) in der Gegenwart von Ascorbinsäure und Schwefelsäure ein Rechteckwellenpotential anlegte (ein Wechsel zwischen reduzierendem und oxidierendem Potential mit einer Frequenz von 10 Hz) (Abbildung 22).^[145] HRTEM-

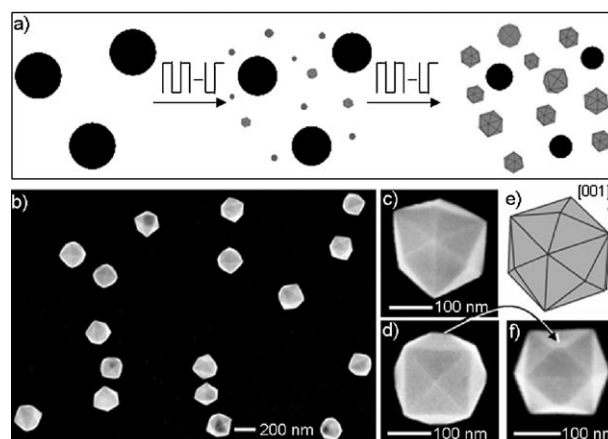


Abbildung 22. a) Elektrochemische Herstellung von Pt-Tetrahexaedern (THHs) aus Nanokugeln: Unter dem Einfluss eines Rechteckwellenpotentials können sich Pt-THH-Kristallisationskerne bilden und auf Kosten der kugelförmigen Partikel wachsen; b) REM-Bild der Pt-THHs; c, d) hochaufgelöste REM-Bilder eines Pt-THH entlang unterschiedlicher Richtungen; e) geometrisches Modell eines idealen THH; f) hochaufgelöstes REM-Bild eines Pt-THH, dessen unvollkommen ausgebildete Ecken aus der ungleichen Größe der aneinanderstoßenden Flächen resultieren (mit Genehmigung nach Lit. [145], Copyright 2007 American Association for the Advancement of Science).

Untersuchungen zeigten, dass die hergestellten THH-Nanokristalle von $\{730\}$ -, $\{210\}$ - und/oder $\{520\}$ -Flächen begrenzt wurden. Die ungewöhnliche Form entsteht durch die Adsorption und Desorption von Sauerstoff auf Pt infolge des Rechteckwellenpotentials. Dies belegt, dass die Form eines Nanokristalls durch die Komplexierung von Oberflächen mit einer gasförmigen Spezies gesteuert werden kann. Da es auf hochindizierten Flächen zahlreiche unabgesättigte Bindungen und Atomstufen gibt, können die Pt-Oberflächenatome leicht Pt-O-Bindungen eingehen, wodurch die Flächen geschützt werden. Demgegenüber sind die $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Flächen so kompakt, dass Sauerstoff in das Gitter hinein und wieder heraus diffundieren muss, was zur Zerstörung dieser geordneten Oberflächenstrukturen führen würde.^[146]

Trotz der vielfältigen Beispiele für Pt-Nanokristallformen, die oben beschrieben wurden, kristallisiert Pt generell bevorzugt in der Form des einkristallinen Kristallkeims. So hat sich die Herstellung plättchenförmiger Pt-Strukturen mit einer Strategie auf der Grundlage kinetischer Kontrolle als außerordentlich schwierig erwiesen. Verwendet man z.B. analog zur Synthese von Ag- und Pd-Nanoplättchen PVP als ein mildes Reduktionsmittel, dann besteht das Produkt nur zu 15% aus Plättchenkristallen, die zudem recht klein sind

(Kantenlänge < 10 nm).^[59b] Diese Beobachtung wurde mit einer höheren inneren Spannung begründet, die man für verzwillingte Pt-Strukturen erwartet. Dagegen konnten wir vor kurzem Pt-Nanoplättchen mit einer großen lateralen Ausdehnung erhalten (Kanten > 50 nm), indem wir Pd-Nanoplättchen als Impfkristalle für die heteroepitaktische Abscheidung von Pt verwendeten (Abbildung 12).^[94c] Die Pd-Nanoplättchen wurden durch die Reduktion einer Na_2PdCl_4 -Vorstufe mit PVP als Reduktionsmittel erzeugt (wie in Abschnitt 5.1 diskutiert) und dienten anschließend als Impfkristalle für die Keimbildung von Pt-Atomen aus der Reduktion von H_2PtCl_6 mit Citronensäure. Die Zusammensetzung des Produktkristalls aus einem sechseckigen oder dreieckigen Pd-Nanoplättchen als Kern und einer dünnen einheitlichen Pt-Schale belegt, dass die Pt-Schichten epitaktisch auf der Pd-Oberfläche gewachsen sind. Ausschlaggebend für das konforme epitaktische Wachstum der Pt-Schale auf dem Pd-Nanoplättchen sind die gute Gitterpassung zwischen Pd und Pt sowie die infolge der milden Reduktionswirkung der Citronensäure geringe Reduktionsgeschwindigkeit.

Über eine interessante Variante der plättchenförmigen Morphologie berichteten Yang und Mitarbeiter, die aus Pt-Kristallkeimen mit einem einzelnen Zwilling in der (111)-Fläche ebene tripodale Pt-Nanopartikel herstellten (Abbildung 23).^[147–149] Dabei wurde $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ in der Gegenwart von Adamantancarbonsäure, Hexadecylamin und verschiedenen 1,2-Alkandiolen reduziert. Eine detaillierte elektronenmikroskopische Untersuchung belegte, dass Keimbildung und Kristallwachstum bevorzugt von aktivierten Plätzen in Mulden ausgingen, die auf den verzwillingten Kristallkeimen vorhanden sind. Außer den ebenen tripodalen Strukturen können mono, di- und verschiedene Arten von multipodalen

Pt-Partikeln erzeugt werden, deren Strukturen den Zwillingsstrukturen der einzelnen Kristallkeime zugeordnet werden (Abbildung 23).

5.5. Cu

Ähnlich wie Ag und Au können auch Cu-Nanokristalle die meisten der für Pd beobachteten Formen annehmen.^[150–158] Wegen der hohen Reaktivität des Kupfers erfordert die Reduktion einer typischen Vorstufe (z. B. Kupfersulfat, -nitrat oder -acetat) zu Cu-Atomen allerdings ein starkes Reduktionsmittel wie N_2H_4 und auch eine höhere Reaktionstemperatur. Um eine Oxidation der Cu-Nanokristalle durch O_2 an Luft zu vermeiden, muss die Synthese außerdem unter einem Inertgas wie Ar oder N_2 durchgeführt werden. Diese Anforderungen sind wohl die Hauptgründe dafür, dass bisher noch keine ausgiebige Untersuchung der Synthese von Cu-Nanokristallen in der Lösungsphase stattfand, obwohl Cu-Nanokristalle mit kontrollierbaren Formen bei technischen Anwendungen (z. B. als Katalysatoren für die Wassergasreaktion^[159] und Reaktionen zur Gasentgiftung^[160]) zweifellos von Vorteil wären.

Abgesehen von weniger interessanten, irregulären Formen können Cu-Nanokristalle als Nanowürfel oder fünffach verzwillingte Nanostäbe auftreten. Zum Beispiel wurden in einem modifizierten Polyolprozess Cu-Nanowürfel mit einer Kantenlänge von 100 ± 25 nm hergestellt, indem man CuSO_4 in der Gegenwart von PVP als Ligand mit Ascorbinsäure reduzierte.^[151a] Die Autoren gaben an, dass bei dieser Synthese das PVP ausschlaggebend für die Bildung der Cu-Nanowürfel mit {100}-Flächen sei. Es ist aber anzumerken, dass unser eigener Versuch mit dieser Herstellungsmethode nur Cu_2O -Nanowürfel statt der erwarteten Cu-Nanowürfel ergab.^[151b] Eine andere Methode ist die Reduktion von wasserdispergiertem CuCl_2 mit Hydrazin in Gegenwart von Natriumdodecylbenzylsulfonsäure (DBS) als Ligand.^[151c] In diesem Fall wurde über Cu-Nanowürfel mit einer Kantenlänge von 50 ± 6 nm berichtet. Es überrascht, dass die Autoren ein Elektronenbeugungsmuster wiedergaben, das nicht entlang der günstigsten Richtung, (100), sondern entlang der (111)-Richtung aufgenommen wurde. Die in dieser Veröffentlichung geschilderte Gelbfärbung deutet gleichfalls eher auf Cu_2O als auf Cu hin. In einer dritten Studie wurden 75–250 nm große Cu-Nanowürfel beschrieben, die in einem durch Impfkristalle vermittelten Wachstumprozess ohne die Verwendung eines Liganden hergestellt wurden.^[151d] Auch die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse bedürfen noch der Überprüfung und Bestätigung. Entgegen der Literatur haben wir die starke Vermutung, dass die Synthese von Cu-Nanowürfeln noch nicht erreicht worden ist. Bezüglich der lösungsbasierten Synthese von fünffach verzwillingten Nanostäben sind drei verschiedene Ansätze beschrieben worden. Bei der ersten Methode von Pileni und Mitarbeitern wird Kupfer(II)-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat, $\text{Cu}(\text{AOT})_2$, in einer Mischung von Isooctan und Wasser mit Hydrazin reduziert.^[152a] Durch vorsichtige Justierung des Wasseranteils wurden Cu-Nanostäbe mit bis zu 38% Ausbeute erhalten, die übrigen Partikel waren MTPs (Abbildung 24 a). Beim zweiten

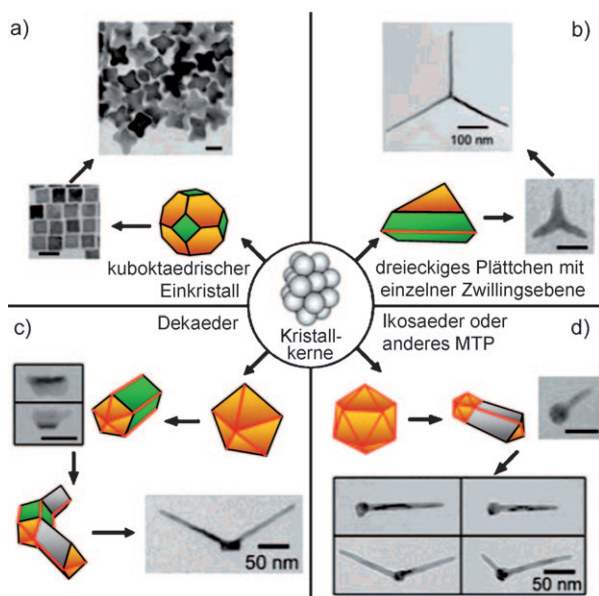


Abbildung 23. Pt-Nanokristalle, die aus Kristallisationskernen mit unterschiedlich vielen Zwillingsflächen entstanden sind: a) null, b) eins, c) fünf und d) mehrfach. Zwillingsflächen sind durch rote Linien gekennzeichnet. Falls nicht anders bezeichnet, entspricht der Maßstab 20 nm. (Mit Genehmigung nach Lit. [149], Copyright 2007 American Chemical Society.)

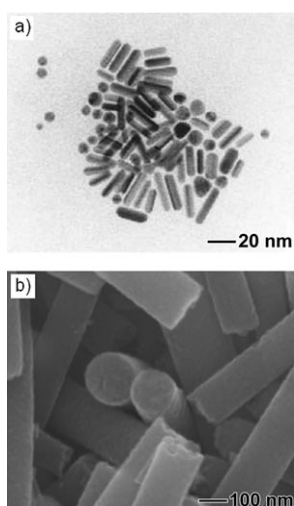


Abbildung 24. a) TEM-Bild fünfzehn verzweigten Cu-Nanostäbe, hergestellt durch die Reduktion von $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ mit Hydrazin in einem Gemisch von Isooctan und Wasser (mit Genehmigung nach Lit. [152a], Copyright 1997 American Chemical Society). b) REM-Bild von Cu-Nanodrähten mit kreisförmigem Querschnitt, die durch die Reduktion von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit Hydrazin in Gegenwart von Natriumhydroxid und Ethylendiamin hergestellt wurden.^[158]

System war Octylether das Lösungsmittel, und $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ wurde bei über 190°C mit 1,2-Hexadecandiol reduziert. Ölsäure und Oleylamin dienten als Liganden.^[152b] Das Wachstum von Stabstrukturen wurde dem Zusammenspiel der beiden Liganden zugeschrieben, eine strenge Kontrolle der Formverteilung des Produkts wurde mit diesem System allerdings nie erreicht. Die dritte Methode schließlich basierte auf einer Polyolreduktion, bei der Ethylenglycol eine Doppelfunktion als Lösungsmittel und als die Quelle für das Reduktionsmittel hatte. Wie bei der Synthese von Ag-Nanodrähten wurde PVP als Ligand eingesetzt.^[152c] Für das Wachstum der Nanostäbe wurde zwar kein detaillierter Mechanismus vorgeschlagen, aber ebenso wie bei anderen Edelmetallen ist zu vermuten, dass die Bildung von mehrfach verzweigten Kristallkeimen ausgeht.^[153] Diese Hypothese wird durch mechanistische Studien in der Dampfphase gestützt, wo mithilfe der MOCVD-Methode fünfeckige Cu-Nanodrähte auf festen Trägern gezüchtet wurden.^[154]

Neben kubischen und stabförmigen Nanokristallen sind auch Cu-Nanoplättchen bekannt.^[155] Wie bei den anderen diskutierten Metallen setzt die Bildung von Cu-Nanoplättchen eine außerordentlich langsame Reduktion voraus. In einem Fall wurde $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ bei 80°C in Acetonitril unter einer Inertatmosphäre mit Hydrazin reduziert.^[155a] Die Abmessung der hexagonalen Plättchen (von Kante zu Kante) betrug ca. 27 nm und sie zeigten einen LSPR-Peak bei etwa 575 nm. In einem anderen Beispiel wurde eine wässrige $\text{Cu}(\text{CN})_2$ -Lösung einer γ -Anregung ausgesetzt. Dabei entstanden Cu-Nanoplättchen mit den erwarteten {111}-Flächen an der Ober- und Unterseite.^[155b] Es ist anzumerken, dass die meisten der vielen Veröffentlichungen zur Synthese von Cu-Nanokristallen keine detaillierte Charakterisierung der Produktstrukturen enthalten, und mechanistische Hypothesen sind deshalb schwierig anzustellen.^[156] Der Wert vieler solcher

Studien für die gezielte Entwicklung einer Formkontrolle ist ebenfalls begrenzt. Dennoch stießen wir auf eine bemerkenswert einfache Methode für die Erzeugung von Cu-Nanodrähten mit einem ungewöhnlichen, runden Querschnitt.^[157] Bei einer typischen Synthese mischt man wässrige $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - und NaOH-Lösungen, sodass ein $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Niederschlag entsteht, anschließend werden Ethylendiamin (EDA, ein Ligand für Cu^{2+}) und Hydrazin (ein Reduktionsmittel) zugegeben. Nach 15-minütigem Erhitzen im Wasserbad auf 60°C erhält man eine hohe Ausbeute an Cu-Nanodrähten mit einem Durchmesser von 90–120 nm. Wir konnten diese Methode in unserem eigenen Labor reproduzieren (Abbildung 24b).^[158] Die gebildeten Cu-Nanodrähte konnten als Opfertemplate in einer galvanischen Austauschreaktion verwendet werden, um Au-, Pd- und Pt-Nanoröhren herzustellen.

5.6. Rh, Ir und Ru

Diese drei Metalle sind weit verbreitete Katalysatoren für viele industrielle Anwendungen, z.B. in der Erölraffination und im Monsanto-Prozess zur Herstellung von Essigsäure.^[161] In kleineren Mengen werden sie als Katalysatoren für die Hydrierung ungesättigter Verbindungen verwendet.^[162] Man geht davon aus, dass die formkontrollierte Synthese von Rh-, Ir- und Ru-Nanokristallen exzellente Möglichkeiten bietet, um die Aktivität und Selektivität in diesen Anwendungen zu verbessern. Versuche einer systematischen Kontrolle hatten bisher allerdings nur recht begrenzten Erfolg.^[64c, 163–166] Die besten Resultate wurden für Rh erhalten, das in Form von Nanowürfeln, Nanotetraedern, Nanostangen, multipodalen Nanostrukturen und anderen irregulären Formen bekannt ist. Die wohl populärsten Formen, Rh-Nanowürfel und multipodale Rh-Strukturen, wurden zuerst durch Tilley und Mitarbeiter hergestellt, die RhCl_3 in einem Polyolprozess in Gegenwart von PVP reduzierten.^[164a] Die Abbildungen 25a und b zeigen Rh-Nanowürfel und multipodale Strukturen, die selektiv bei 190°C bzw. 140°C entstanden. Bei Temperaturen dazwischen wurden intermediäre Strukturen erhalten (Abbildungen 25a und b). Man nimmt an, dass die multipodalen Rh-Strukturen durch Überwachsen an kubischen oder oktaedrischen Kristallkeimen entstehen, ähnlich wie bei der Synthese anderer multipodaler Metallstrukturen. Bei der niedrigeren Reaktionstemperatur wird die Zahl der in der Lösung gebildeten Kristallkeime klein gehalten werden, während gleichzeitig die Konzentration der Rh-Atome zunimmt. Dies sind ideale Bedingungen für ein Überwachsen entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung, sodass multipodale Strukturen resultieren. Höhere Temperaturen behindern das Überwachsen, da nun mehr Kristallkeime entstehen, und infolge der Komplexbildung mit PVP bilden sich einkristalline Rh-Nanowürfel. Eine neuere Studie belegt, dass man bei einer gegebenen Temperatur (120°C) Rh-Nanokristalle unterschiedlicher Formen erhalten kann, indem man die Geschwindigkeit der Zugabe der RhCl_3 -Vorstufe variiert.^[164b,c] Son und Mitarbeiter untersuchten die Synthese von Rh-Nanostrukturen durch thermische Zersetzung metallorganischer Rh-Verbindungen in Oleylamin.^[164d] Interessanterweise

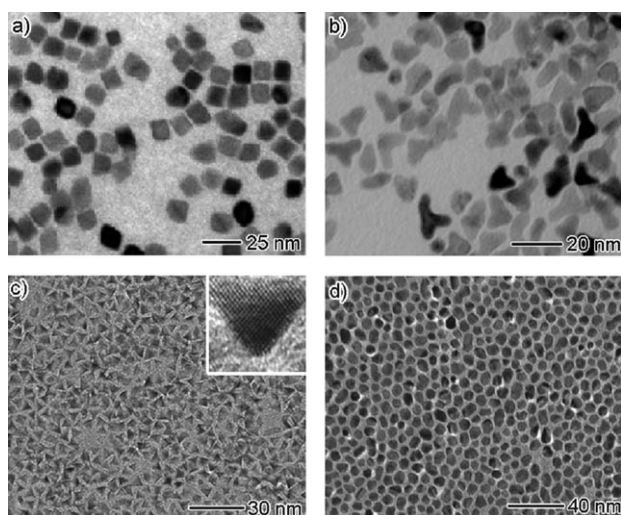


Abbildung 25. TEM-Bilder von Rh-Nanokristallen unterschiedlicher Formen: a) Nanowürfel, hergestellt durch einen Polyolprozess bei 190 °C (mit Genehmigung nach Lit. [164a], Copyright 2005 American Chemical Society); b) multipodale Strukturen, hergestellt durch einen Polyolprozess bei 140 °C (mit Genehmigung nach Lit. [64c], Copyright 2006 Wiley-VCH); c) Tetraeder, hergestellt durch die Zersetzung von $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$; d) Nanostäbe, hergestellt durch die Zersetzung von $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ (mit Genehmigung nach Lit. [164d], Copyright 2007 Wiley-VCH).

führten unterschiedliche Vorstufen zu unterschiedlichen Nanokristallformen. Mit $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]$ wurden bei 190 °C Rh-Tetraeder erhalten (Abbildung 25c), während mit $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ als Vorstufe Rh-Nanostäbe (Abbildung 25d) erzeugt wurden. Die mechanistischen Einzelheiten dieser Systeme müssen noch geklärt werden, man nimmt aber an, dass die Endform der Nanokristalle ganz entscheidend von der Zersetzungsgeschwindigkeit und den Komplexeigenschaften der freigesetzten Liganden bestimmt wird.

Im Unterschied zum Rh ist die Formkontrolle bei der Synthese von Ir- und Ru-Nanokristallen noch eine große Herausforderung. Die bislang am besten definierten Formen wurden bei einkristallinen quasisphärischen Nanopartikeln erhalten, die durch Reduktion von $[\text{Ir}(\text{Methylcyclopentadienyl})(1,5\text{-Cyclooctadien})]$ mit Hexadecandiol in Dioctylether in Gegenwart von Ölsäure und Oleylamin als Liganden gewonnen wurden.^[165e] Durch Polyolreduktion sowie in wässrigen Systemen hergestellte Ru-Produkte haben keine wohldefinierten Formen.^[166] Man hofft, dass die für Pd, Ag, Au und Pt eingeführten Verfahren auf die Formkontrolle von Ir und Ru übertragen werden können, sobald ein besseres mechanistisches Verständnis vorliegt.

5.7. Fe, Co und Ni

Eisen, Cobalt und Nickel sind für ihre ferromagnetischen Eigenschaften bekannt.^[167] Es gab zahlreiche Versuche zur Synthese von Nanokristallen, bei denen sich das magnetische Moment des gesamten Kristalls beim Anlegen eines Magnetfeldes ausrichtet. Die Synthese von Nanokristallen dieser Metalle wäre auch vor dem Hintergrund möglicher super-

paramagnetischer Eigenschaften interessant.^[6] Gewöhnlich erfolgt die Synthese in wässrigen oder organischen Medien durch Zersetzung oder Reduktion von Vorstufenverbindungen. Wie bereits für die anderen Metalle diskutiert, lässt sich die Form der resultierenden Nanokristalle über die Konzentration der Vorstufe und die Geschwindigkeit der Reduktion oder Zersetzung sowie durch die Auswahl besonderer Liganden beeinflussen. In vielen Fällen verwendet man für diese Systeme aber vollkommen andere Lösungsmittel und Vorstufen als für Pd-, Ag-, Pt- und Au-Nanokristalle, was den direkten Vergleich erschwert. Da Fe, Co und Ni selbst in gut kontrollierten Inertumgebungen leicht oxidieren, neigen die gebildeten Nanokristalle zur Oxidbildung.

Bei der Synthese von Fe-Nanokristallen wird gewöhnlich Eisenpentacarbonyl, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$,^[168] als Vorstufe eingesetzt, und schon 1979 wurde über einfache Fe-Nanopartikel aus der thermischen Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ berichtet. Seither wurden mehrere ähnliche Methoden entwickelt, die Fe-Nanokristalle in Größen von 2–20 nm ergaben (Abbildung 26a).^[168f] In einem speziellen Fall wurden 2 nm große kubisch innenzentrierte (bcc) α -Fe-Nanopartikel in Nanostäbe umgewandelt. Diese Transformation wurde erreicht, indem eine Lösung der Partikel in Pyridin in Gegenwart von Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB) zum Rückfluss erhitzt wurde. Der genaue Umwandlungsmechanismus ist unbekannt, man nimmt aber an, dass eine irreversible Bindung von DDAB an den mittleren Bereich der wachsenden Nanopartikel stattfindet. Neben $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ist auch $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ eine gute Vorstufe für die Herstellung von Fe-Nanopartikeln.^[169a] Durch die Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ mit Hexadecylamin (HDA) in Mesitylen bei 150 °C und mit Ölsäure oder Hexadecylammoniumchlorid (HDAC) als Ligand wurden ca. 7 nm große Fe-Nanowürfel hergestellt (Abbildung 26b). In einer neueren Studie wurde ein Fe^{II} -Oleat-Komplex als Vorstufe für Fe-Nanowürfel mit einer Kantenlänge von ca. 20 nm genutzt.^[169b] Neben der thermischen Zersetzung metallorganischer Verbindungen bietet die Reduktion von Fe-Salzen einen weiteren Weg zu Fe-Nanokristallen, wobei allerdings größte Sorgfalt auf den Ausschluss von Sauerstoff gelegt werden muss.^[170] Mit dieser Methode gelang auch die Synthese von Fe-Nanodrähten, deren anisotropes Wachstum mit der Einführung von 1,10-Phenanthrolin als einem koordinierenden Liganden erklärt wurde.

Anders als Fe kann Co in einer hexagonal dichtesten (hcp) Phase, in einer fcc-Phase oder im ϵ -Typ kristallisieren,^[171] weshalb man bei der Herstellung von Co-Nanokristallen anfangs mehr Augenmerk auf die Kontrolle der Phase als der Form legte. So hat die ϵ -Phase die kubische Raumgruppe $p4_132$ und scheint unter Normalbedingungen metastabil zu sein. Allerdings reagiert sie sehr empfindlich auf Veränderung der Reaktionsbedingungen^[171c] und wandelt sich bei 500 °C vollständig in die fcc-Phase um. Sun und Murray haben eine Methode zur Herstellung von ϵ -Co-Nanopartikeln in Lösung entwickelt, bei der Superhydridlösung (LiBEt_3H) bei 200 °C in eine Octyletherlösung injiziert wird, die neben CoCl_2 die Liganden Ölsäure und Trialkylphosphan enthält (Abbildung 26c).^[171b] Beim Erhitzen auf 300 °C bildeten sich hcp-Co-Nanopartikel. CoCl_2 wurde reduziert, und

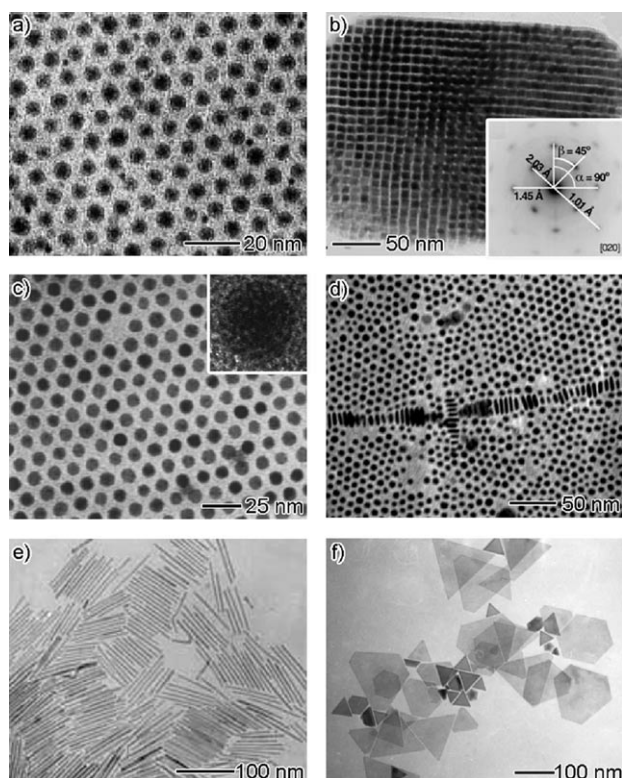


Abbildung 26. Elektronenmikroskopische Bilder von Fe-, Co- und Ni-Nanokristallen unterschiedlicher Formen: a) α -Fe-Nanopartikel, hergestellt durch thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (mit Genehmigung nach Lit. [168f], Copyright 2005 American Chemical Society); b) Fe-Nanowürfel, hergestellt durch thermische Zersetzung von $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (mit Genehmigung nach Lit. [169a], Copyright 2004 American Association for the Advancement of Science); c) ϵ -Co-Nanopartikel, hergestellt durch Reduktion von CoCl_2 mit LiBEt_3H (mit Genehmigung nach Lit. [171b], Copyright 1999 American Institute of Physics); d) hcp-Co-Nanoscheiben, hergestellt durch sehr schnelle Zersetzung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (mit Genehmigung nach Lit. [171h], Copyright 2002 American Chemical Society); e) hcp-Co-Nanostäbe, hergestellt durch Zersetzung von $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (mit Genehmigung nach Lit. [173b], Copyright 2003 Wiley-VCH); f) fcc-Ni-Nanoplättchen, hergestellt durch Zersetzung von $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ in Gegenwart von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (mit Genehmigung nach Lit. [176], Copyright 2006 Institute of Physics Publishing).

durch rasche Pyrolyse von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Gegenwart eines Tensidgemischs aus Ölsäure, Laurinsäure und TOP entstanden monodisperse Co-Nanopartikel mit der Struktur der ϵ -Phase.^[172]

Diese frühe Arbeit zeigte, dass die Reaktionstemperatur der kritische Parameter ist, der die Phase des hergestellten Co-Nanopartikels steuert. Bei allen aus der Literatur bekannten Beispielen für sphärische Co-Nanokristalle ist allerdings hcp-Co das Hauptprodukt. So gelang Alivisatos und Mitarbeitern die Herstellung von hcp-Co-Nanoscheiben durch die rasche Zersetzung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in der Gegenwart linearer Alkylamine (Abbildung 26d).^[171h] In diesem Fall kann man die beobachtete plättchenförmige Morphologie jedoch nicht als das Ergebnis kinetisch kontrollierter Synthesebedingungen deuten. Man vermutet stattdessen, dass die Aminogruppe des Alkylamins das Wachstum der $\{001\}$ -Flächen der Co-Nanokristalle unterdrückt und so die Schei-

benform erzwingt. Co-Nanostäbe mit hcp-Struktur wurden durch die Zersetzung von $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ unter H_2 in Anisol hergestellt (Abbildung 26e).^[173] Diese Reaktion wurde in Gegenwart von Ölsäure und verschiedenen langkettigen Alkylaminen durchgeführt. Eine bemerkenswerte Beobachtung war, dass sich die Abmessungen der Nanostäbe durch die bloße Änderung der Alkylkettenlängen beeinflussen ließen. Mit einer Modifizierung der von Sun und Murray beschriebenen Methode gelang Wang und Mitarbeitern schließlich die Herstellung polyedrischer Co-Nanokristalle,^[171d] die einer HRTEM-Analyse zufolge $\{221\}$ - und $\{310\}$ -Kristallflächen aufweisen.

Ni-Nanokristalle mit fcc-Struktur sind aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften von beträchtlichem Interesse.^[174–177] Bei einer typischen Synthese von Ni-Nanokristallen wird die Vorstufe $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5$ -Cyclooctadien) bei nicht mehr als 60°C zersetzt, wobei etliche Liganden (z. B. HAD und TOPO) und Lösungsmittel getestet wurden.^[174] Üblicherweise müssen die Produkte gegen Oxidation geschützt werden, indem man die Reaktionslösung mit H_2 spült. Die betreffende Studie ergab eine hohe Ausbeute an Ni-Nanostäben, die in $\langle 111 \rangle$ -Richtung gewachsen waren. Nanopartikel können auch durch die Reduktion von Ni-Salzen in Gegenwart von Liganden erhalten werden, obwohl es bisher nur wenige Beispiele für andere als sphärische Formen gibt.^[175] Zu diesen Ausnahmen gehören sechseckige und dreieckige Ni-Nanoplättchen, (Abbildung 26f) über die jüngst berichtet wurde.^[176] Man stellte fest, dass die Reduktionsgeschwindigkeit von Ni-Formiat bei Zugabe von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ zu den Synthesen vermindert wurde. Da Ni ein fcc-Metall ist, vermutet man, dass der langsame Reduktionsprozess für die Bildung der plättchenförmigen Morphologie ausschlaggebend ist, was dem Wesen nach einer kinetisch kontrollierten Synthese entspricht.

5.8. Metalle mit niedrigen Schmelzpunkten

Metalle mit einem Schmelzpunkt unter 400°C (Bi, Cd, In, Pb, Sb und Sn) neigen zur Bildung sphärischer Nanokristalle, wenn die Synthese nahe am Schmelzpunkt stattfindet.^[178, 179] Liegt dagegen die Reaktionstemperatur deutlich unter dem Schmelzpunkt, so können die Nanokristalle viele nichtsphärische Formen annehmen. Es ist anzumerken, dass die in den Abschnitten 2–4 diskutierten Strategien und Mechanismen der Formkontrolle nicht unbedingt auf diese Metalle anwendbar sind, da sie, mit Ausnahme von Pb, kein fcc-Gitter bilden; Bi ist rhomboedrisch, Cd hexagonal, In tetragonal, Sb rhomboedrisch und Sn tetragonal.

Von den genannten Metallen wurden Bi und Pb wegen ihrer thermoelektrischen und supraleitenden Eigenschaften am intensivsten untersucht. Wie bei den Edelmetallen beginnt die typische Synthese mit der Zersetzung oder Reduktion einer Vorstufenverbindung, wobei sich Kristallkeime bilden, die anschließend zu Nanokristallen wachsen. Bei der Herstellung durch thermische Zersetzung liegt die Reaktionstemperatur oftmals über dem Schmelzpunkt des Metalls. Folglich verbleiben die „Nanokristalle“ während der gesamten Synthese im flüssigen Zustand und nehmen eine Kugel-

form an, um ihre Oberfläche zu minimieren. Das Abschrecken der Reaktion (normalerweise, indem man die heiße Mischung in ein kaltes Bad gießt) überführt die flüssigen „Nanokristalle“ in die feste Form, und man erhält Nanokugeln mit glatten Oberflächen. Abbildung 27a zeigt eine typische Probe von Bi-Nanokugeln, die auf diese Weise hergestellt wurden.^[178d]

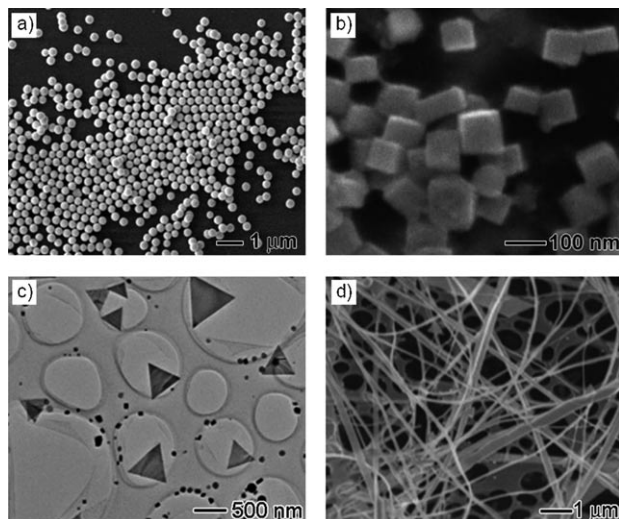


Abbildung 27. Elektronenmikroskopische Bilder von Bi-Nanokristallen unterschiedlicher Formen: a) Nanokugeln, hergestellt mit einem Mikroemulsionsverfahren (mit Genehmigung nach Lit. [178a], Copyright 2006 Wiley-VCH); b) Nanowürfel; c) dreieckige Nanoplättchen; d) hydrothermal hergestellte Nanobänder (mit Genehmigung nach Lit. [183e], Copyright 2006 American Chemical Society).

Nanokristalle niedrigschmelzender Metalle lassen sich auch durch das direkte Aufbrechen großer Tröpfchen des geschmolzenen Metalls unter der Wirkung einer Scherkraft erzeugen.^[178a] Wird ein Flüssigkeitsfaden in eine andere Flüssigkeit dispergiert, so kann dieser durch eine Rayleigh-Instabilität die Form einer Welle mit einer endlichen Wellenlänge annehmen.^[180] Die am schnellsten anwachsende Wellenlänge der Wellenbewegung wird vom Durchmesser des Fadens, den Viskositäten der beiden Flüssigkeiten und deren Oberflächenenergien bestimmt.^[181] Beim Fortschreiten der Instabilität erhöht sich die Amplitude der Welle, und der Faden löst sich in kleine Tröpfchen auf. Mit diesem Mechanismus können langgestreckte große Tröpfchen aus geschmolzenem Metall verlängert und in kleine, gleichförmige Tröpfchen aufgebrochen werden. Durch Abschrecken der Probe lassen sich diese kleinen flüssigen Tröpfchen dann in kugelförmige Nanokristalle überführen.

Nichtsphärische Bi-Nanokristalle sind mit verschiedenen Methoden wie Hydrothermalreaktionen, γ -Anregung und Mikrowellenverfahren hergestellt worden.^[182–185] Von diesen verspricht die Hydrothermalmethode den meisten Erfolg, und es sind bereits Bi-Nanowürfel, dreieckige Nanoplättchen und Nanodrähte erzeugt worden (Abbildung 27b–d). Die Form der Bi-Nanokristalle konnte hierbei über die Ligandenkonzentration beeinflusst werden. Allerdings ist der Hydrothermalprozess komplex, und der nötige Einsatz eines Autoklaven erschwert eine systematische Untersuchung der

Wachstumsmechanismen, die zur Bildung bestimmter Formen führen.

Pb-Nanodrähte mit Rechteckprofil wurden bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts durch die Zersetzung von Bleiacetat in Ethylenglycol in der Gegenwart von PVP synthetisiert (Abbildung 28a).^[186] Obgleich Pb eine fcc-Kris-

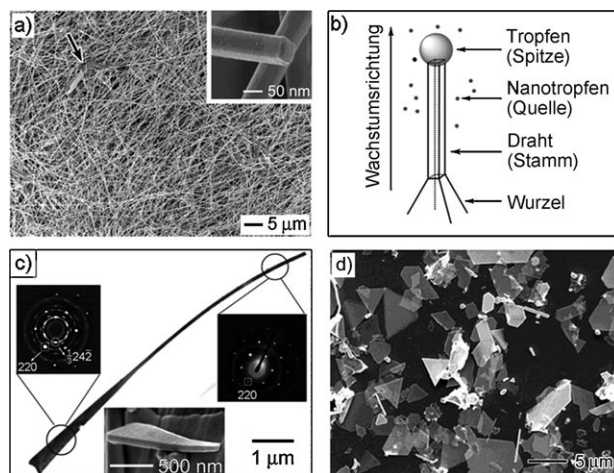


Abbildung 28. a) REM-Bild von Pb-Nanodrähten, hergestellt durch einen Polyolprozess in der Gegenwart von PVP. Der Einschub zeigt den Querschnitt eines zerbrochenen Nanodrahtes. b) Wachstum eines aus drei Komponenten (Wurzel, Stamm und Spitze) bestehenden Pb-Nanodrahtes. Beim Wachstum dienen die Pb-Nanotröpfchen in der Lösungsphase als die Quelle für Atome. c) TEM-Bild eines einzelnen Pb-Nanodrahtes sowie die von der Wurzel und vom Stamm erzeugten SAED-Muster (Einschübe). d) REM-Bild von Pb-Nanoplättchen, die bei Erhöhung der PVP-Konzentration entstanden (mit Genehmigung nach Lit. [186b], Copyright 2004 American Chemical Society).

tallstruktur bildet, unterscheidet sich der Wachstumsmechanismus der Pb-Nanodrähte von dem anderer fcc-Metalle, was wohl am niedrigeren Schmelzpunkt liegt. Der Wachstumsmechanismus für Pb-Nanodrähte gleicht mehr dem Lösungs-Flüssigkeits-Feststoff-Modell (solution-liquid-solid, SLS), das ursprünglich für die Erzeugung von einkristallinen Halbleiternanodrähten in der Lösungsphase vorgeschlagen wurde (Abbildung 28b).^[187] Wie in Abbildung 28c gezeigt, besteht jeder Pb-Nanodraht aus drei Segmenten: Wurzel, Stamm und Spitze. Im Anfangsstadium der Reaktion kondensieren die bei der Bleiacetatzersetzung freigesetzten Pb-Atome zu nanoskaligen Tröpfchen, von denen einige anschließend zu Kristallen mit Abmessungen im Mikrometerbereich heranwachsen. Diese mikrometergroßen Kristalle können als Wurzel zum Ausgangspunkt der Keimbildung und des Wachstums eines Nanodrahtes werden. Nach der Anlagerung von Atomen an die reaktive Wurzel (gewöhnlich an den scharfen Ecken oder dünnen Enden) kann sich durch den niedrigen Schmelzpunkt an der Spitze ein kleines Tröpfchen bilden. Hat dieses Tröpfchen eine kritische Größe erreicht, dann beginnen Pb-Atome an der Grenzfläche zwischen der Spitze und der Wurzel zu kristallisieren, und ein Stamm wird gebildet. Mehr und mehr Pb-Atome streben der Spitze entgegen, sodass der Stamm zu einem gleichförmigen Nanodraht weiterwächst, bis alle Pb-Tröpfchen der Quelle aufgebraucht

sind. Dieses Wachstum findet auf Kosten der in der Lösungsphase verbleibenden nanoskaligen Pb-Tröpfchen statt und kann als ein Prozess der Ostwald-Reifung aufgefasst werden. TEM- und Elektronenbeugungsstudien belegen, dass die Morphologie der Wurzel plättchenartig ist (Abbildung 28c), und bei einer Erhöhung der PVP-Konzentration entstehen Pb-Nanoplättchen statt der Nanodrähte (siehe Abbildung 28d).^[186]

InCp ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$) wurde als Vorstufe in der Synthese von In-Nanokugeln und Nanodrähten mittels UV-Bestrahlung in THF in Gegenwart eines langkettigen Amins eingesetzt.^[188] Zwar gab es keine explizite Diskussion des Wachstumsmechanismus, aber man vermutete, dass die flache Struktur des InCp und die Templatwirkung des langkettigen Amins ausschlaggebend für das Entstehen des Nanodrahtes sind. Setzte man der Reaktion $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ zu, so bildeten sich $\beta\text{-In}_3\text{Sn}$ -Nanodrähte. Jüngst haben Schaak und Mitarbeiter über die Raumtemperatursynthese von In-Nanopartikeln mit wohldefinierten Formen berichtet.^[189] Über die Zugabegeschwindigkeit von NaBH_4 /Tetraethylenglycol zu einer Lösung aus Isopropylalkohol, InCl_3 und PVP konnte man die Form der In-Nanopartikel von Nanodrähten mit großem Aspektverhältnis bis hin zu Oktaedern und abgestumpften Oktaedern einstellen.

Sb-Nanodrähte und fraktale Nanostrukturen wurden durch die Reduktion von Sb^{3+} mit Zn-Pulver oder NaBH_4 bei Raumtemperatur erzeugt.^[190] Sb-Nanodrähte erhielt man auch durch die Alterung eines Gemischs aus Sb-Nanopartikeln und einer Vorstufenverbindung.^[191] Eine Besonderheit bei diesem System ist die Entstehung der fraktalen Strukturen aufgrund von Nichtgleichgewichtsphänomenen.^[191,192]

5.9. Legierungen

Übergangsmetalle bilden zahlreiche Legierungen und intermetallische Verbindungen. Viele dieser Materialien haben sehr spezielle Eigenschaften, die für magnetische, katalytische, optische und elektronische Anwendungen attraktiv sind. Es gibt sehr viele Beispiele für der Herstellung von nanokristallinen Legierungen, die im Rahmen dieses Aufsatzes nicht annähernd behandelt werden können. Wir beschränken uns daher auf die FePt-Legierung als ein repräsentatives Beispiel, da dieses Material aufgrund seiner starken magnetokristallinen Anisotropie in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erfahren hat.^[97,193–195] FePt-Legierungen haben entweder eine chemisch fehlgeordnete fcc-Struktur oder eine chemisch fehlgeordnete flächenzentrierte tetragonale (fct) Struktur (Abbildung 29a).^[194] Vollständig geordnetes fct-FePt kann man sich als alternierende, entlang der *c*-Achse gestapelte Fe- und Pt-Atomschichten vorstellen. Die magnetokristalline Anisotropie ist beim fct-FePt stärker ausgeprägt als beim fcc-FePt. Weitere Merkmale von fct-FePt sind eine hohe Koerzitivfeldstärke, eine dünne Domänenwand von 2.8–3.3 nm und eine geringe minimale Korngröße von 2.9–3.5 nm.^[97] FePt-Legierungen sind sehr viel weniger empfindlich gegen Oxidation als reine Fe- und andere Pt-freie magnetische Metalle. Diese einzigartige Eigenschaftskombination macht fct-FePt-Nanopartikel zu potenziell nützlichen

Materialien für die magnetische Speicherung mit extrem hoher Datendichte und als Vorstufe für hochentwickelte magnetische Materialien.

Sun und Mitarbeitern gelang die erste Synthese monodisperser FePt-Nanopartikel durch gleichzeitige Reduktion von $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ und thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in einem Gemisch von Ölsäure und Oleylamin.^[97] Die Zusammensetzung der FePt-Nanokristalle konnte über das Molverhältnis der beiden Vorstufen justiert werden. Die frisch synthetisierten FePt-Nanokristalle wiesen die chemisch fehlgeordnete fcc-Kristallstruktur sowie eine abgestumpft kubische Form auf (Abbildung 29b), konnten aber durch Tempern bei 500 °C in die chemisch geordnete fct-Struktur mit abgerundeter Kristallmorphologie überführt werden. In weiteren Arbeiten wurde gezeigt, dass sowohl $[\text{Fe}(\text{acac})_2]$ als auch FeCl_3 geeignete Fe-Quellen für die Synthese von FePt-Nanopartikeln sind.^[193e,j] In diesen Fällen entstanden FePt-Legierungen durch die gemeinsame Reduktion von Fe- und Pt-Salzen.

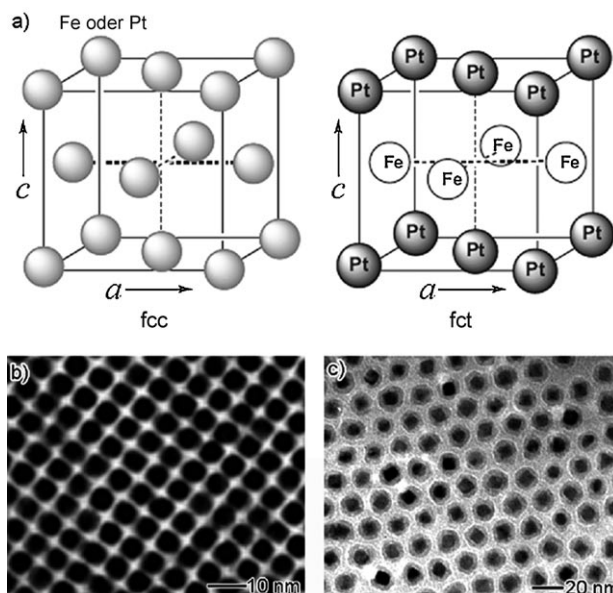


Abbildung 29. a) Elementarzelle von chemisch fehlgeordnetem fcc-FePt und chemisch geordnetem fct-FePt (mit Genehmigung nach Lit. [6b], Copyright 2006 Wiley-VCH); b) TEM-Bild von abgestumpften fcc-FePt-Nanowürfeln, hergestellt durch gleichzeitige Reduktion von $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ und thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (mit Genehmigung nach Lit. [97], Copyright 2000 American Association for the Advancement of Science); c) TEM-Bild von $\text{Pt}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kern-Schale-Nanostrukturen, hergestellt in einem zweistufigen Prozess (mit Genehmigung nach Lit. [193f], Copyright 2003 American Chemical Society).

Die Bildung von fct-FePt-Nanopartikeln erfordert nicht immer einen zweistufigen Prozess bestehend aus Synthese von fcc-FePt und nachfolgendem Tempern. Eine Direktsynthese von fct-FePt-Nanokristallen wurde in der Lösungsphase mit $[\text{Fe}(\text{acac})_2]$ und $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ als Vorstufen in Gegenwart von Tetraethylenglycol erreicht.^[195a] Eine Röntgenbeugungsstudie (XRD) ergab, dass die Produkte teilweise in der fct-Phase vorlagen. Zuletzt wurde über eine Synthese von teilweise geordneten fct-FePt-Nanopartikeln aus einem stö-

chiometrischen Gemisch von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ in Tetracosan bei 389°C berichtet.^[195b] Im Produkt waren nicht weniger als 73 % der Gitterplätze geordnet besetzt. Da der Phasenübergang von fcc nach fct bei etwa 400°C stattfindet, hat man den größeren kristallinen Ordnungsgrad der Proben mit der erhöhten Reaktionstemperatur in Zusammenhang gebracht.^[193b,c]

FePt-Nanopartikel wurden auch durch die schrittweise Reduktion von $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ und nachfolgende thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ erzeugt.^[193f] Hier bildeten sich in Lösung zuerst Pt-Nanokristalle, die später mit einer Fe_2O_3 -Schicht umhüllt wurden, sodass $\text{Pt}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanokristalle mit einer Kern-Schale-Struktur entstanden (Abbildung 29c). Durch Tempern der Probe in einer $\text{Ar}(95\%)/\text{H}_2(5\%)$ -Umgebung wandelten sich diese Kern-Schale-Partikel in Nanokristalle einer fct-FePt-Legierung um.

6. Formstabilität

Umfangreiche Studien haben gezeigt, dass sich die Form eines Metallnanokristalls dynamisch (und manchmal auch reversibel) durch Änderung der Temperatur und anderer Umgebungsbedingungen ändern kann. Dieses in der Katalysatorforschung ausführlich untersuchte Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass die freie Grenzflächenenergiedichte sowohl von der Temperatur als auch von der Adsorption von Molekülen auf der Nanokristalloberfläche stark abhängig ist.^[196] Demzufolge kann jede Veränderung eines dieser beiden Parameter zur Bildung neuer Kristallflächen und/oder zur Änderung der relativen Oberflächenanteile existierender Kristallflächen führen. Wie bereits im Abschnitt 4.1 diskutiert, kann die Komplexbildung einer Oberfläche tiefgreifende Auswirkungen auf die Endform des wachsenden Nanokristalls haben.

Bis vor kurzem haben sich nur wenige Untersuchungen mit der Stabilität einmal gebildeter Nanokristallformen beschäftigt. Die Liganden verbleiben wahrscheinlich auf der Oberfläche des Nanokristalls und stabilisieren somit dessen Form. Das könnte aber auch heißen, dass eine mögliche Entfernung (oder Verminderung) der Oberflächenbedeckung eine Veränderung der Form des Nanokristalls nach sich zieht. Derartige Veränderungen würden die Eigenschaften eines gegebenen Nanokristalls beeinflussen und könnten, bei geeigneter Kontrolle, einen leichten Zugang zu neuen Nanokristallformen bieten.

Neue Forschungen deuten tatsächlich darauf hin, dass Metallnanokristalle in Lösung einer solchen Formänderung unterliegen können. Erhitzt man z.B. Ag-Nanowürfel in Ethylenglycol, das mit einer geringen Menge PVP versetzt wurde, so stumpfen die charakteristischen scharfen Ecken ab und es entstehen Nanokristalle mit abgerundetem Profil (Abbildung 30a).^[197] Das auf den Oberflächen des Ag-Nanowürfels adsorbierte PVP wird dabei schrittweise in die Lösung abgegeben, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Damit werden die $\{100\}$ -Kristallflächen mit höheren Energien dem Lösungsmittel ausgesetzt, und die stabileren $\{111\}$ -Flächen entwickeln sich auf Kosten der $\{100\}$ -Flächen, sodass die gesamte freie Oberflächenenergie minimiert wird. Durch einen

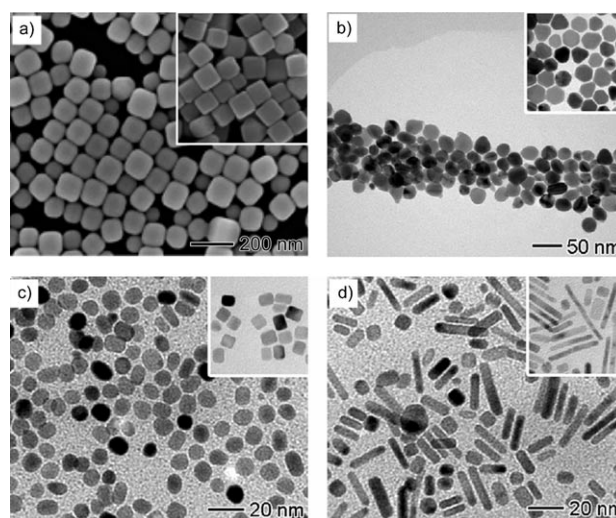


Abbildung 30. Elektronenmikroskopische Bilder von Metallnanokristallen nach Alterung: a) Ag-Nanowürfel nach 5 min Alterung bei 160°C in Ethylenglycol mit 1 mM HCl in Gegenwart von 0.1 mM PVP (mit Genehmigung nach Lit. [197], Copyright 2007 American Chemical Society); b) Ag-Nanoplättchen nach einmonatiger Alterung in Wasser bei Raumtemperatur (mit Genehmigung nach Lit. [58b], Copyright 2007 Royal Society of Chemistry); c) Pd-Nanowürfel; d) Pd-Einkristallnanostäbe nach zwei Wochen Alterung in der Reaktionslösung bei Raumtemperatur (mit Genehmigung nach Lit. [64d], Copyright 2007 American Chemical Society). Die Einschübe zeigen TEM-Bilder der Nanokristalle vor Beginn des Alterungsprozesses bei der gleichen Vergrößerung wie im Hauptbild.

ähnlichen Mechanismus können Ag-Nanostäbe mit scharfen Ecken und Kanten in „Nanoreis“ mit abgerundetem Profil umgewandelt werden.^[64d] In einem dritten Beispiel entstanden aus dreieckigen oder sechseckigen Ag-Nanoplättchen nach einmonatiger Alterung bei Raumtemperatur in deionisiertem Wasser runde Scheiben (Abbildung 30b).^[58b] Hochaufgelöste TEM-Bilder zeigten, dass die Nanoplättchen ihre $\{111\}$ -Flächen als Ober- und Unterflächen beibehielten, während sich ihre Umrisse abrundeten, sodass die scharfen Ecken eliminiert wurden.

Ganz ähnliche Formänderungen wie beim Ag wurden auch beim Pd beobachtet. So verwandelte sich ein mit Br^- komplexierter Pd-Nanowürfel bei zweiwöchiger Alterung in der Reaktionslösung bei Raumtemperatur in ein Kuboktaeder mit abgerundetem Querschnitt (Abbildung 30c).^[64d] In diesem Fall wurde Br^- vom Nanowürfel desorbiert, wodurch die zuvor geschützte Oberfläche freigelegt und die freie Oberflächenenergiedichte verändert wurde. Dadurch konnten sich $\{111\}$ -Kristallflächen mit geringerer Energie bilden, und die scharfen Ecken stumpften ab. Die gleiche Umwandlung wurde auch bei anisotropen Pd-Nanokristallen beobachtet. So zeigen Pd-Nanostäbe, deren anisotropes Wachstum vermutlich durch lokales oxidatives Ätzen einer bestimmten Kristallfläche des kuboktaedrischen Kristallkeims ausgelöst wird, eine schrittweise Vergrößerung ihres Durchmessers und eine Längenreduzierung. Die Form entwickelte sich dabei hin zu einem Kuboktaeder (Abbildung 30d).^[64d] Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass sich anisotrope Nanokristalle, selbst wenn sie unter bestimmten Reaktionsbedingungen sehr

schnell gebildet werden, langsam in ihre thermodynamisch bevorzugte Form umwandeln. Solche Effekte wurden auch in Systemen mit Au-Nanostäben beobachtet, und Stucky und Mitarbeiter haben in einer neueren Arbeit gezeigt, dass einkristalline Au-Nanostäbe in solchen Alterungsprozessen durch eine Zugabe von HCl verkürzt werden können.^[198]

Die Formumwandlung eines Metallnanokristalls kann als ein Spezialfall der Ostwald-Reifung, die thermodynamisch und kinetisch gesteuert ist, aufgefasst werden. Was die Triebkraft anbelangt, geht die Umwandlung einer Form letztlich auf die vom Kristall angestrebte Minimierung seiner freien Oberflächenenergie zurück. Bezüglich der Kinetik ist die Oberflächendiffusion der Atome, die sich durch Aufheizen, Rühren und oxidatives Ätzen beschleunigen lässt, der entscheidende Faktor. Diese Konzepte können unmittelbar auf die Synthese von Metallnanokristallen angewendet werden. Ausgehend von vorab synthetisierten Wulff-Polyedern von Ag oder Pd lässt sich z.B. die Ligandenwirkung verschiedener Verbindungen, Polymere und Ionen schnell dahingehend prüfen, ob es zur Bildung einer bestimmten Art von Kristallflächen kommt. Man braucht nur die Polyeder mit der betreffenden molekularen, polymeren oder ionischen Spezies in Ethylenglycol zu mischen und die Suspension dann solange zum Rückfluss zu erhitzen bis eine neue Gleichgewichtsform erreicht ist! Eine solche Untersuchung ist auch technisch bedeutsam, da hier die Bedingungen identifiziert werden, unter denen die Form des Nanokristalls (und damit beispielsweise auch seine katalytische Aktivität und Selektivität) erhalten bleibt.

7. Anwendungsbezogene Eigenschaften durch formkontrollierte Synthese

Die zwei wichtigsten Argumente für die Synthese von Metallnanokristallen mit kontrollierter Form und Größe sind potenzielle Verbesserungen industrieller Anwendungen durch neue Materialien und die Aussicht auf neue technische Entwicklungen. Bekanntermaßen kann die Änderung der Form eines Metallnanokristalls seine Eigenschaften und damit seine Aktivität in einer bestimmten Anwendung stark verändern. In den folgenden Abschnitten befassen wir uns mit den optischen, katalytischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Metallnanokristallen und insbesondere mit der Frage, wie man diese Eigenschaften durch formkontrollierte Synthese auf vorhersagbare Weise einstellen kann, um entweder eine bessere Aktivität zu erreichen oder aber neue Anwendungen zu erschließen, die von chemischen Sensoren bis zur Datenspeicherung reichen können. Wir hoffen, dass diese Diskussion zur weiteren Erforschung der formabhängigen Eigenschaften von Metallnanokristallen anregt.

7.1. Optische Eigenschaften und Anwendungen

Bei Lichteinstrahlung werden die freien Elektronen eines Metalls vom elektrischen Feld angeregt und schwingen gemeinsamen und in Phase mit dem einfallenden Licht. Dieses

Phänomen, das auch als Oberflächenplasmonenresonanz (surface plasmon Resonanz, SPR) bekannt ist,^[199] sorgt für die brillanten Farben von Metallkolloiden (insbesondere von Ag und Au) und bewirkt, dass das Licht im Resonanzfall effektiv gebeugt und absorbiert wird. Einhergehend mit der Elektronenschwingung erfolgt bei der Anregung durch Licht auch eine Polarisierung der Oberflächenladungen auf der Metalloberfläche. Anders als bei einem makroskopischen Festkörper können sich die lichtinduzierten Ladungen auf einem Nanopartikel jedoch nicht als Welle über eine ebene Oberfläche fortpflanzen. Vielmehr bleiben sie auf der Partikeloberfläche eingesperrt, und man spricht dann von lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanz (localized surface plasmon resonance, LSPR).^[199] LSPR verursacht starke lokale elektrische Felder innerhalb nur einiger weniger Nanometer auf der Partikeloberfläche. Eine direkte Anwendung dieses Nahfeldeffekts ist die Verstärkung der Raman-Streuquerschnitte von Molekülen, die auf der Oberfläche eines Nanopartikels adsorbiert sind. Diese Technik wurde in den 70er Jahren erstmals von Fleischman und Van Duyne beschrieben, und sie wird gemeinhin als oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) bezeichnet.^[200]

Seit fast 100 Jahren ist bekannt, dass die Form eines Nanokristalls seine Wechselwirkung mit dem Licht beeinflusst. Um die Auswirkung der Kristallform auf die Absorption und Beugung von Licht zu illustrieren, wurde eine Serie simulierter Spektren von Ag-Nanokugeln und anderen Ag-Nanokristallen erzeugt.^[16d] Die Kugel ist die einfachste und zugleich symmetrischste Form. Abbildung 31a zeigt die Extinktions-, Absorptions- und Beugungsspektren für eine in Wasser dispergierte Ag-Kugel mit 40 nm Durchmesser. Die Spektren lassen zwei Resonanzpeaks erkennen: eine starke Dipolresonanz bei 410 nm und eine schwache Quadrupolresonanz als eine Schulter bei 370 nm. Die Resonanz wird in diesem Bereich hauptsächlich von der Lichtabsorption verursacht. Daraus ergibt sich, dass die Nanokugel vor allem blaues Licht absorbiert, was den Ag-Kolloiden ihre gelbe Farbe verleiht. Die Dipolresonanz in den Spektren wird von der Polarisierung der Elektronendichte über die gesamte Kugel verursacht, sodass die Kugel selbst ein Dipolmoment besitzt, dessen Vorzeichen sich mit der Frequenz der einfallenden Strahlung ändert.^[16] Die schwache Quadrupolresonanz, charakterisiert durch zwei parallele Dipole mit entgegengesetzten Vorzeichen, entsteht dadurch, dass der Lichteinfall über die gesamte Kugel hinweg aufgrund von Energieverlusten uneinheitlich ist.

Die Ladungstrennung, die aus der Polarisierung der Elektronendichte relativ zum Gitter positiv geladener Ionen resultiert, liefert die hauptsächliche Rückstellkraft für die Elektronenschwingung und bestimmt zu einem großen Teil auch die Frequenz und Intensität des Resonanzpeaks für ein gegebenes Metall. Deshalb können Veränderungen der Größe, Form und dielektrischen Umgebung eines Nanokristalls die Polarisierung der Oberflächen beeinflussen und das Spektralprofil der Resonanz verändern. Bei einfachen geometrischen Formen können sowohl die Schärfe der vorhandenen Ecken als auch die Kristallsymmetrie die Polarisierung der Oberfläche und somit den LSPR-Peak beeinflussen. Neue Berechnungen der Nahfelder an Nanopartikeln zeigen, dass

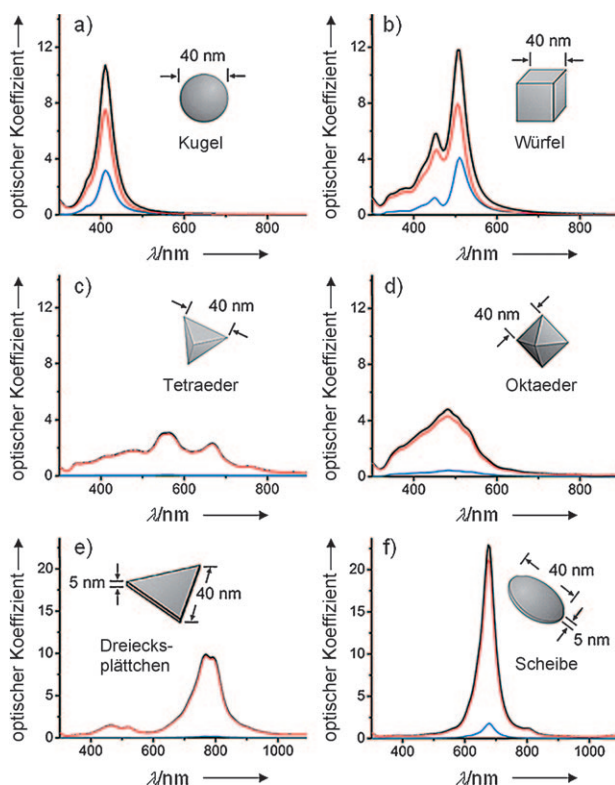


Abbildung 31. Berechnete UV/Vis-Spektren von Ag-Nanokristallen, die den Einfluss der Kristallform auf die spektralen Eigenschaften zeigen (schwarz: Extinktion, rot: Absorption, blau: Streuung: a) Kugel, b) Würfel, c) Tetraeder, d) Oktaeder, e) dreieckiges Plättchen und f) kreisförmiges Plättchen (mit Genehmigung nach Lit. [16e], Copyright 2006 American Chemical Society).

die Oberflächenladungen an scharfen Ecken akkumuliert werden.^[201] Durch diese verstärkte Ladungstrennung vermindert sich die Rückstellkraft für die Elektronenschwingung, was sich unter der Annahme ansonsten gleicher Gegebenheiten als Rotverschiebung in den Spektren manifestieren kann.^[202] Als ein Beispiel sind in Abbildung 31 b berechnete Spektren eines 40 nm großen Würfels gezeigt. Im Vergleich zur 40 nm großen Kugel ist der stärkste Peak um ca. 100 nm rotverschoben. Rotverschiebungen werden auch bei Tetraedern (Abbildung 31 c) und Oktaedern (Abbildung 31 d) beobachtet, wobei erstere die schärferen Ecken und daher auch den am meisten rotverschobenen Resonanzpeak haben. Jedoch erklärt die unterschiedliche Schärfe der Ecken nicht alle in diesen Beispielen illustrierten Merkmale der Spektren.

Wie sich zeigt, hängt die Plasmonenresonanz auch von der Symmetrie der Kristallform ab. Die Anzahl der beobachteten Peaks korreliert mit der Anzahl der Polarisierungsmöglichkeiten der Elektronendichte (eine niedrigere Symmetrie verursacht mehr Peaks).^[203] Außerdem beeinflusst die Symmetrie die Intensität des Resonanzpeaks. Sind die Oberflächenladungen auf einem Nanopartikel durch eine Spiegelsymmetrie voneinander getrennt (ohne dass die Spiegelebene durch eine Ecke verläuft), dann ist das effektive Dipolmoment sehr groß, und je größer das effektive Dipolmoment ist, desto stärker ist die Intensität der Dipolresonanz. Wegen der

O_h -Symmetrie, bei der die Ecken direkt gegenüberliegen, wird die Ladungsakkumulation an den Ecken eines Ag-Nanowürfels einen starken Dipol hervorrufen. Demgegenüber verursacht die Ladungsakkumulation an den Ecken eines Tetraeders keinen starken Dipol, da hier die Ecken aufgrund der T_d -Symmetrie jeweils einer Fläche gegenüberstehen.

Eine Betrachtung der LSPR-Spektren von Nanokristallen mit 2D-Anisotropie (z.B. dreieckige Nanoplättchen) ist ebenfalls interessant, da eine Polarisierung entlang ihrer Kanten zu einer starken Ladungstrennung führen kann. Die LSPR-Peaks von Ag-Nanoplättchen liegen aufgrund der scharfen Ecken gewöhnlich tiefer im roten Bereich als die anderer Ag-Nanokristalle (Abbildung 31 e). Sind die Ecken der Nanoplättchen hingegen abgeschnitten, so ist der Hauptpeak blauverschoben.^[204] Abbildung 31 f verdeutlicht, dass die Bildung einer Kreisscheibe und der Wegfall scharfer Ecken eine Blauverschiebung von ca. 100 nm verursacht. Zudem erzeugt die Kreissymmetrie der Scheibe ein effektives Dipolmoment, das größer ist als bei einem dreieckigen Plättchen, sodass die Intensität des LSPR-Peaks auch viel stärker ist.

Anzumerken wäre, dass viele dieser simulierten Spektren durch Synthese entsprechender Nanokristalle und Aufnahme der Extinktionsspektren bestätigt wurden. Zum Beispiel untersuchten mehrere Forschungsgruppen die Plasmonenresonanz von 1D-Nanostrukturen.^[128,205] Im Unterschied zu Kugeln zeigen diese 1D-Strukturen zwei Dipolresonanzen: eine transversale Resonanz (polarisiert entlang der kurzen Achse) und eine longitudinale Resonanz. Die Verlängerung der Nanostruktur bei konstantem Durchmesser bewirkt eine Rotverschiebung der longitudinalen Resonanz, während die Lage der transversale Resonanz unverändert bleibt. Die in Abbildung 32 gezeigten LSPR-Spektren von Ag-Nanostäben mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen^[63b] sind in Einklang mit den theoretischen Vorhersagen. Eine Umwandlung der Ag-Nanostäbe in Nanoreispartikel durch eine Stützung der Ecken und Kanten (siehe Abschnitt 6) führt zur Blauverschiebung der transversalen und longitudinalen Resonanzpeaks. Diese Beobachtung unterstreicht, welche Bedeutung die Schärfe der Ecken für die Lage der Peakposition hat. Aus diesen Beispielen lassen sich folgende Regeln für Metallnanokristalle mit spezifischen LSPR-Eigenschaften zusammenfassen: 1) Die Zahl der Resonanzpeaks wird von der Zahl der zur Polarisierung der Elektronendichte verfügbaren Wege bestimmt. 2) Die Position von LSPR-Peaks kann über die Schärfe der Ecken und/oder die Anisotropie des Kristalls abgestimmt werden. 3) Die Intensität der LSPR-Peaks wird von der Symmetrie beeinflusst.

Durch ein gezieltes Einstellen der plasmonischen Eigenschaften von Ag- und Au-Nanokristallen lässt sich die Empfindlichkeit der SERS für Anwendungen in der Molekülsensorik verstärken. Jedes organische Molekül hat ein charakteristisches Raman-Spektrum, jedoch erfordert der Nachweis niedriger Analytkonzentrationen eine Signalverstärkung. Die durch LSPR hervorgerufenen starken lokalen elektrischen Felder können das Raman-Signal von Molekülen, die auf dem Metallnanokristall adsorbiert sind, um mehrere Größenordnungen verstärken. Mittels Formkontrolle lässt sich die Intensität und Position von LSPR-Peaks gezielt abstimmen,

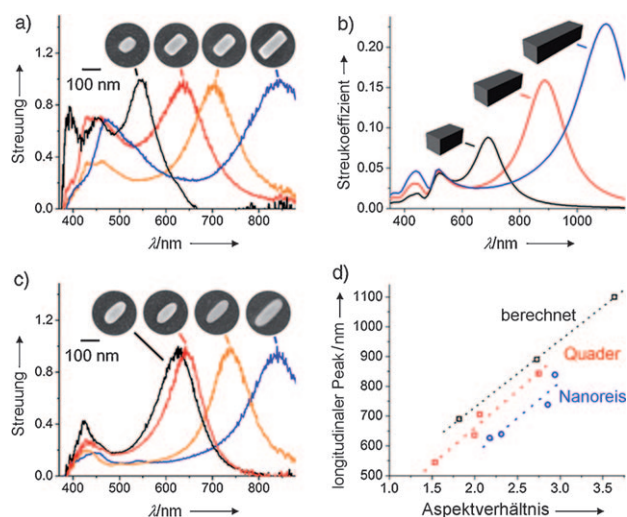


Abbildung 32. a) SEM-Bilder einzelner Ag-Nanostäbe mit den zugehörigen normalisierten LSPR-Spektren. Größere Aspektverhältnisse der Nanostäbe führen zu Rotverschiebungen der longitudinalen Plasmonenpeaks. b) Berechnete LSPR-Spektren (Beugung) für Ag-Nanostäbe von 100, 150 und 200 nm Länge bei gleichbleibender Breite (55 nm) und Höhe (50 nm). c) SEM-Bilder einzelner „Nanoreis“-Partikel mit den zugehörigen normalisierten LSPR-Spektren. d) Position des longitudinalen Plasmonenpeaks als Funktion des Aspektverhältnisses. Bei Nanostäben und Nanoreispartikeln tritt mit zunehmender Länge eine Rotverschiebung ein (mit Genehmigung nach Lit. [63b], Copyright 2007 American Chemical Society).

sodass eine enorme Verstärkung des Raman-Signals einfach durch die Auswahl einer geeigneten Nanokristallform erreicht werden kann. Beispielsweise wurden SERS-Messungen mit einem 785-nm-Laser durchgeführt, wobei Ag-Nanowürfel mit scharfen und abgerundeten Ecken als SERS-Substrate und 1,4-Benzoldithiol (1,4-BDT) als Sondenmolekül dienten.^[206] Im Vergleich zu den Nanowürfeln mit scharfen Ecken war der LSPR-Peak für die Nanowürfel mit abgerundeten Ecken leicht blauverschoben. Bei der Verwendung von Ag-Nanowürfeln mit scharfen Ecken als Substrat wurden die Raman-Signale von 1,4-BDT um den Faktor 49 000 verstärkt, während Ag-Nanowürfel mit abgerundeten Ecken einen Faktor 27 000 ergaben. Zwar ist durchaus zu erwarten, dass Partikel, deren LSPR näher an der Anregungswellenlänge liegt, eine größere SERS-Verstärkung erzielen, die wahrscheinlichere Erklärung für diesen gravierenden Unterschied der Verstärkungsfaktoren sollte aber in den unterschiedlichen Nanokristallformen zu finden sein. Die scharfen Ecken von Nanowürfeln sollten eine größere Verstärkung durch das lokalisierte elektrische Feld ergeben als abgerundete Ecken.

Wenn ein Nanokristall aus der Lösung auf einen festen Träger abgeschieden wird, verliert er seine Rotationsfreiheit im dreidimensionalen Raum. Sofern der Nanokristall keine perfekte Kugelform hat, wird die Polarisierungsrichtung des Lasers ganz entscheidend die Effizienz der Ladungstrennung und damit den Verstärkungsfaktor beeinflussen. Wir haben diese Winkelabhängigkeit kürzlich bei der Messung der SERS-Spektren von Ag-Nanowürfeln auf einem Träger entdeckt.^[207] Abbildung 33 (linke Reihe, a–c) zeigt ein REM-Bild eines Ag-Nanowürfels mit scharfen Ecken sowie die

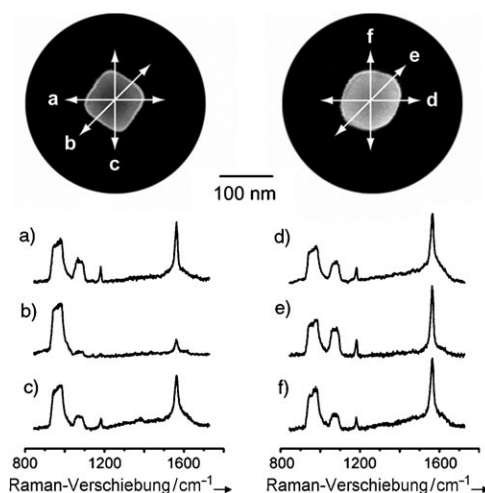


Abbildung 33. Normalisierte SERS-Spektren von 1,4-BDT, adsorbiert auf einem Ag-Nanowürfel mit scharfen Ecken (linke Reihe, a–c) und auf einem stark abgestumpften Ag-Nanowürfel (rechte Reihe, d–f), bei unterschiedlichen Winkeln relativ zur Polarisierungsrichtung des Anregungslasers. Die REM-Bilder zeigen die vermessenen Nanowürfel, die Pfeile kennzeichnen die Polarisierungsrichtung des Anregungslasers. Der Maßstab gilt für beide Bilder. Der breite Peak des Siliciumsubstrats bei $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ wurde als Referenz für die Normalisierung verwendet (mit Genehmigung nach Lit. [207], Copyright 2007 American Chemical Society).

zugehörigen SERS-Spektren von adsorbiertem 1,4-BDT bei unterschiedlichen Azimutwinkeln relativ zur Polarisierungsrichtung des Anregungslasers. Wurde der Würfel mit einer diagonalen Achse (von Ecke zu Ecke) parallel zur Polarisierungsrichtung des Lasers ausgerichtet (a und c), so war der Raman-Peak von 1,4-BDT bei 1565 cm^{-1} sehr viel stärker als mit einer Anordnung, bei der eine der Würfflächen parallel zur Polarisierungsrichtung des Lasers ausgerichtet war (b). Das gleiche Experiment wurde auch mit einem stark abgestumpften Würfel durchgeführt (Abbildung 33, rechte Reihe, d–f). Es wird deutlich, dass die SERS-Spektren beim abgestumpften Würfel (d–f) kaum von der Polarisierungsrichtung des Lasers beeinflusst werden, während sie beim scharfen Würfel (a–c) sehr drastisch von der Ausrichtung abhängen. Da die Orientierung der auf dem Substrat abgeschiedenen Nanowürfel zufällig und die Polarisierung des Lasers fixiert ist, kann es zu beträchtlichen Schwankungen der SERS-Intensität kommen. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass man bei Nanopartikeln, die auf Substraten immobilisiert sind, große Sorgfalt aufwenden muss, um reproduzierbare und aussagekräftige SERS-Messungen zu erhalten. Generell können Rückschlüsse auf den Verstärkungsfaktor nur gezogen werden, wenn die optischen Untersuchungen durch hochauflösende Bildgebungsverfahren ergänzt werden.

Durch Optimierung der LSPR-Charakteristika mittels Formkontrolle konnten gute SERS-Substrate für die Münzmetalle (Ag, Au und Cu) erhalten werden, und dies könnte auch den Weg zu einer breiteren Auswahl von Substratmaterialien für SERS weisen. Wegen der allgegenwärtigen Verwendung von Pd in der heterogenen Katalyse wäre z. B.

die Untersuchung von Pd-Nanokristallen durch SERS attraktiv. Die SERS-Verstärkungsfaktoren von Pd-Substraten sind jedoch klein, da Pd das Licht im UV-Bereich absorbiert bzw. beugt. Mittels Formkontrolle gelang uns die Synthese von Pd-Nanokristallen, deren LSPR-Bänder im sichtbaren Bereich liegen und die sich deshalb als SERS-Substrate eignen.^[208] Diese Beispiele veranschaulichen, dass eine maximale Raman-Verstärkung für Sensoranwendungen entscheidend von der Kontrolle der Morphologie der Metallnanokristalle abhängt.

7.2. Katalytische Eigenschaften und Anwendungen

Eine Vielzahl von chemischen Umsetzungen beruht auf dem Einsatz von Edelmetallkatalysatoren.^[7] Aus Kostengründen besteht ein großes Interesse an der Verwendung von Nanopartikelkatalysatoren mit großen spezifischen Oberflächen. Edelmetallnanokristalle wurden unter anderem in der Katalyse von Oxidationen, Kreuzkupplungen, Hydrierungen und Elektronentransferreaktionen verwendet (siehe Abschnitt 5). Da neue technische Entwicklungen wie Brennstoffzellen für mehr Nachfrage nach Edelmetallen sorgen, werden Katalysatoren mit noch größeren Aktivitäten und Selektivitäten immer wichtiger.^[209] Nanokatalysatoren mit präzise kontrollierten Formen wären für solche Anwendungen hoch interessant.

Mittels Formkontrolle lassen sich die Reaktivität und die Selektivität eines Nanokristallkatalysators gezielt auf eine bestimmte Anwendung zuschneiden. Welche Kristallflächen auf der Oberfläche eines Nanokristalls exponiert sind, hängt in erster Näherung von der Kristallform ab. Zum Beispiel exponiert ein Tetraeder ausschließlich {111}- und ein Würfel ausschließlich {100}-Flächen, wobei die {111}-Flächen durch eine hexagonale Anordnung von Metallatomen und die {100}-Flächen durch eine quadratische Anordnung repräsentiert werden. Dies kann Unterschiede hinsichtlich der katalytischen Aktivität und Selektivität mit sich bringen. So haben Studien an Pt-Einkristallen ergeben, dass die {111}-Oberfläche in Aromatisierungsreaktionen drei- bis siebenmal aktiver ist als die {100}-Oberfläche.^[210] Des Weiteren ist auch die Anzahl der Atome, die sich auf den Kanten und Ecken befinden und die katalytische Aktivität stark beeinflussen, formabhängig.^[211]

El-Sayed und Mitarbeiter untersuchten jüngst die formabhängige katalytischen Aktivität von Pt-Tetraedern, Pt-Würfeln und annähernd sphärischen Pt-Kuboktaedern in der Elektronentransferreaktion zwischen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (Bildung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).^[18a] Aus einer elektronenmikroskopischen Analyse der jeweils 5 nm großen Partikel wurde abgeschätzt, dass sich bei den Tetraedern 35 %, bei den Kuboktaeder 13 % und bei den Würfeln 6 % der Oberflächenatome entweder auf einer Ecke oder Kante aufhalten. Bei Verwendung dieser Partikel als Katalysatoren stieg die durchschnittliche Geschwindigkeitskonstante exponentiell mit dem Prozentanteil der Oberflächenatome auf Ecken und Kanten. In einer weiteren Studie wurde die Suzuki-Kreuzkupplung zwischen Phenylboronsäure und Iodobenzol (Bildung von Biphenyl) untersucht.^[18a] Entgegen der ursprüngli-

chen Erwartung traten keine Formeffekte auf, und die Unterschiede zwischen den Katalysatoraktivitäten waren gering. Eine Untersuchung der Katalysatoren nach ihrer Verwendung zeigte indes, dass die wohldefinierten Formen der Nanokristalle bei der Katalyse verlorengegangen waren.

Mit einer ähnlichen Methode haben Somorjai und Mitarbeiter die Formeffekte kubischer und kuboktaedrischer Pt-Nanokristalle bei der Hydrierung von Benzol untersucht.^[144a] Unabhängig von der Form war die Umsetzungsgeschwindigkeit zunächst dreimal höher als mit makroskopischem Katalysatormaterial, zwischen den Nanokristallen fanden sich jedoch Unterschiede in der Selektivität. Wurden Kuboktaeder mit {111}- und {100}-Kristallflächen als Katalysatoren verwendet, so erhielt man Cyclohexan und Cyclohexen als Reaktionsprodukte, während mit kubischen Nanokristallen mit {100}-Flächen ausschließlich Cyclohexan entstand. Diese Ergebnisse illustrieren, dass durch gezielte Synthese definierter Kristallformen eine Verbesserung der Katalysatorselektivität möglich ist. Somorjai und Mitarbeiter fanden, dass die effektive Aktivierungsenergie der Cyclohexanbildung mit kubischen Nanokristallen $10.9 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ betrug, während für die Cyclohexan- und Cyclohexenbildung mit kuboktaedrischen Nanopartikeln 8.3 ± 0.2 bzw. $12.2 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt wurden. Diese Aktivierungsenergien sind deutlich geringer als bei makroskopischen Pt-Einkristallen. Als Ursache wurde vermutet, dass entweder die Nanokristalle mehr Eck- und Kantenplätze zur Verfügung stellen oder dass die Nanokristalle eine andere elektronische Struktur als größere Einkristalle haben.

Im gleichen Zusammenhang untersuchten Sun und Mitarbeiter Pt-Nanowürfel, Pt-Polyeder und abgestumpfte Pt-Würfel als Katalysatoren in der Sauerstoffreduktion in H_2SO_4 -haltigem Medium.^[212] Die gemessene Stromdichte war bei Verwendung der Pt-Nanowürfel viermal so groß wie bei den polyedrischen oder abgestumpften kubischen Pt-Nanokristallen. Der Effekt wurde damit begründet, dass die Adsorption der Sulfatmoleküle an die Pt(100)- und Pt(111)-Kristallflächen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten erfolgt.^[213] Die Ergebnisse zeigen einen Weg auf, um mithilfe von Nanokristallen verschiedener Formen zu verbesserten Brennstoffzellen zu gelangen.

Die Kanten- und Eckplätze haben eine herausragende Bedeutung für die Katalyse, und so beschäftigt man sich auch mit der Herstellung von Metallnanokristallen mit hochindizierten Flächen, die eine Vielzahl ungesättigter Stufen, Kanten und Knoten enthalten und von Natur aus katalytisch aktiver sind. Grundlegende Untersuchungen an den Einkristalloberflächen von makroskopischem Pt-Material bestätigen, dass die katalytische Aktivität hochindizierter Flächen erheblich höher ist als von gewöhnlichen niedrigindizierten Flächen wie {111} und {100}.^[209] Wie schon im Abschnitt 5.4 erwähnt, wurden kürzlich Pt-THHs mit hochindizierten {730}-, {210}- und/oder {520}-Oberflächen hergestellt und auf ihre katalytische Aktivität untersucht.^[145] Es wurde gefunden, dass die Pt-THHs in der Elektrooxidation von Ethanol pro Oberflächenheit um bis zu 360 % effizienter und in der Elektrooxidation von Ameisensäure um bis zu 200 % effizienter sind als ein kommerzieller Pt/C-Katalysator bestehend aus 3.2 nm großen Partikeln.

Aus den hier beschriebenen Ergebnissen folgt, dass die Maximierung der Oberflächenplätze auf Kanten und Ecken ein entscheidendes Kriterium für den Entwurf verbesserter Nanokatalysatoren ist. Weitere wichtige Aspekte sind die Stabilität der Nanopartikel und die Art und Zahl der Liganden auf den Partikeloberflächen. Infolge der hohen Aktivität der Oberflächenatome ändern sich in vielen Fällen die Form und die Größe eines Nanokatalysators während der katalytischen Reaktion,^[18b] was drastische Folgen für die Leistung und Lebensdauer haben kann. Weiterhin ist eine Desaktivierung katalytischer Zentren durch Liganden denkbar. Letzteres ist das Ergebnis einer neuen Studie, die ergab, dass mit TTAB hergestellte Pt-Nanopartikel eine sehr viel stärkere Aktivität haben als PVP-komplexierte Pt-Nanokristalle.^[143d] Diese Probleme der Katalysatorstabilität und -vergiftung müssen für den vollwertigen Einsatz formkontrollierter Nanokristalle als Industriekatalysatoren noch gelöst werden.

7.3. Elektronische Eigenschaften und Anwendungen

Da integrierte Schaltkreise immer kleiner werden, wird die Verwendung von Leiterbahnen aus Metallnanokristallmaterialien zunehmend interessant. Im Abschnitt 5 wurden einige Metallnanokristalle vorgestellt, die für elektronische Anwendungen in Frage kommen. Ag hat beispielsweise von allen Metalle die beste elektrische und thermische Leitfähigkeit, sodass Strukturen wie Ag-Nanodrähte oder Nanostäbe (siehe Abschnitt 5.2) vielversprechende nanoskalige Leitungen für Strom oder Wärme sind. Wir haben vor kurzem die elektrischen Eigenschaften von Ag-Nanostäben untersucht^[69] und insbesondere den spezifischen Widerstand und das Stromleitungsverhalten von Nanostäben unterschiedlicher Länge und Breite gemessen. Dabei wurde festgestellt, dass der spezifische Widerstand eines Nanostabes mit einem Durchmesser von 20 nm nur doppelt so hoch war wie der von makroskopischem Silber (und wie erwartet mit zunehmendem Durchmesser abnahm). Dieses Ergebnis bestätigt, dass die besondere elektrische Leitfähigkeit von makroskopischem Ag in den Ag-Nanostäben weitgehend erhalten bleibt, trotz der kleineren Abmessungen. Weiterhin erhöhte sich die maximale Stromstärke bei größeren Querschnitten der Nanostäbe, und ihre maximale Stromdichte war $1.8 \times 10^8 \text{ A cm}^{-2}$. Dieser Wert liegt im Bereich der höchsten Stromdichten, die für mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren gemessen wurden (ca. 10^9 A cm^{-2}).^[214] Die Ergebnisse illustrieren das Anwendungspotenzial nanoskaliger Ag-Bausteine für die Elektronik, geben aber keine Hinweise auf etwaige formabhängige Eigenschaften. Da der spezifische Widerstand von der Art der Elektronenstreuung von der Metalloberfläche abhängt, ist es möglich, dass die Leitungseigenschaften eines Metallnanokristalls von seiner Form beeinflusst werden. Bisher gibt es keine Untersuchungen zu diesem Aspekt, aber zumindest ist es leicht, formkontrolliert synthetisierte 1D-Nanokristalle mit Elektroden für Transportmessungen zu versehen.

7.4. Magnetische Eigenschaften und Anwendungen

Ferromagnetische Nanopartikel (z. B. Co, Ni, Fe) haben in letzter Zeit beträchtliche Aufmerksamkeit erfahren, weil sie wegen ihrer geringen Abmessungen als hochdichte Magnet-speichermaterialien prädestiniert sind.^[10] Ein großes Hindernis beim Einsatz solcher Materialien ist die so genannte superparamagnetische Grenze, die dadurch entsteht, dass mit der Miniaturisierung der Nanopartikel die Energiebarriere für die Umkehr der Spinorientierung immer kleiner wird.^[215] Für die Entwicklung von Magnetspeichern auf Nanokristallbasis wäre es daher wünschenswert, diesen Effekt auf irgendeine Weise zu umgehen, generell die Faktoren zu verstehen, die magnetische Phänomene auf der Nanoskala steuern, und große Magnetisierungen und Koerzitivfelder bei zugleich geringen Partikelgrößen zu erhalten.

Wie bei anderen Eigenschaften von Metallen kann eine Änderung der Größe und Form eines ferromagnetischen Metallnanokristalls auch tiefgreifende Veränderung seiner fundamentalen magnetischen Eigenschaften bewirken. Eine faszinierende neue Eigenschaft, die bei Nanokristallen dieser Metalle entdeckt wurde, ist der Superparamagnetismus.^[216] In einem superparamagnetischen Kristall reicht die thermische Energie (kT) aus, um die Richtung des magnetischen Spins umzuschalten (d. h. von einem Spin-up- in einen Spin-down-Zustand), was eine Nettomagnetisierung von null ergibt. Die Übergangstemperatur vom Ferromagnetismus zum Superparamagnetismus (die Blocking-Temperatur, T_b) hängt nach Gleichung (4) von der Größe des Nanokristalls ab (K_u ist die magnetische Anisotropiekonstante und V das Volumen des Nanokristalls).^[217]

$$T_b = K_u V / 25 k \quad (4)$$

Es wird also erwartet, dass der Übergang von ferromagnetisch zu superparamagnetisch bei kleiner werdendem Nanokristall bei immer tieferen Temperaturen stattfindet. Mithilfe eines supraleitenden Quanteninterferenzdetektors (superconducting quantum interference device, SQUID) konnten Cheon und Mitarbeiter diese Beziehung bestätigen, indem sie die größenabhängigen magnetischen Eigenschaften von monodispersen Co-Nanokristallen analysierten.^[218] Erwartungsgemäß stieg T_b bei einer Größenzunahme der Nanokristalle allmählich an, und $T_b > RT$ galt nur für Partikel mit Durchmessern über 10.3 nm. Auch die magnetische Koerzitivfeldstärke (H_c) wird von der Nanokristallgröße beeinflusst. Jenseits des superparamagnetischen Regimes, wo H_c gleich null ist, besitzen hinreichend kleine Nanokristalle noch immer eine magnetische Einzeldomäne, und alle magnetischen Spins können gleichgerichtet sein. In diesem Regime erhöht sich die magnetische Koerzitivfeldstärke mit zunehmender Größe des Nanokristalls entsprechend der Beziehung (5)^[217] (m_s der Wert der Sättigungsmagnetisierung).

$$H_c = 2 K_u / m_s [1 - 5(kT / K_u V)^{1/2}] \quad (5)$$

Es ist anzumerken, dass dieser Trend ab einer kritischen Größe des Nanokristalls aufgrund der Bildung magnetischer Mehrfachdomänen zusammenbricht. Cheon und Mitarbeiter

konnten die Beziehung für monodisperse Co-Nanopartikel ebenfalls bestätigen, und wie erwartet stieg H_c innerhalb des Einzeldomänenregimes bei Größenzunahme an.^[219]

Diese Trends weisen auf mögliche Einschränkungen bei der Anwendung ferromagnetischer Nanopartikel für magnetische Speichermedien hin. Andererseits wurde gefunden, dass sowohl T_b als auch H_c innerhalb des magnetischen Einzeldomänenregimes von der Form eines magnetischen Nanokristalls abhängen. Damit existiert möglicherweise ein Weg, um die Eigenschaften magnetischer Nanopartikel abzustimmen. Insbesondere ist dann K_u nicht länger eine Konstante, sondern verändert sich mit der Formanisotropie. Dieser Sachverhalt lässt sich durch Gleichung (6) ausdrücken (H_a ist das Anisotropiefeld, N_1 und N_2 sind die formabhängigen Entmagnetisierungsfaktoren parallel und senkrecht zu den leichten Achsen des magnetischen Nanokristalls, M_s ist die Sättigungsmagnetisierung des makroskopischen Materials).^[217]

$$K_u = [H_a + (N_1 - N_2)M_s]M_s/2 \quad (6)$$

Mehrere Studien galten den Formeffekten von Co-Nanostäben und Co-Nanodrähten, die elektrolytisch oder mit Templatmethoden hergestellt wurden.^[220] Zum Beispiel wurden Co-Nanostäbe mit drei verschiedenen Längen (14, 3.8 und 0.75 μm) bei gleichbleibendem Durchmesser synthetisiert.^[220a] Messungen der Hysteresekurve wurden bei 300 K durchgeführt, und die Probe wurde senkrecht zum angelegten Feld fixiert (die leichte Achse der Magnetisierung verlief entlang der Achse der Nanostäbe). Man fand, dass die längeren Nanostäbe eine höhere Sättigungsmagnetisierung aufwiesen, und zwar bei stark vergrößerten Koerzitivfeldstärken. Dieser Trend wurde einer Zunahme von K_u zugeschrieben. Ein bemerkenswertes Ergebnis neuerer Studien an Co-Nanostäben war, dass die leichte Achse der Magnetisierung senkrecht zur langen Achse des Stabes neu ausgerichtet werden kann und dass diese Neuausrichtung drastische Veränderungen der magnetischen Gesamtanisotropie bewirken kann.^[220c]

Das Verhalten analoger, durch nasschemische Methoden hergestellter Materialien wird wahrscheinlich ähnlich sein, wenn keine anomalen Effekte aus der Oberflächenkomplexierung mit Tensiden auftreten.^[174a] Eine derart aufwendige Studie wurde bisher allerdings noch nicht durchgeführt. Ein zumindest vielversprechender Ansatz stammt von Cheon und Mitarbeitern, die die magnetischen Eigenschaften von Co-Nanostäben ($4 \times 20 \text{ nm}$) und Co-Nanokugeln (Durchmesser 4 nm) untersuchten und miteinander verglichen.^[219] Es zeigte sich, dass die Blocking-Temperatur T_b der Co-Nanostäbe bei über 360 K lag, verglichen mit 20 K für die Nanokugeln. Bei Tieftemperaturmessungen (5 K) der Hysteresekurve ergaben die Nanostäbe einen größeren H_c -Wert als die Nanokugeln (460 gegenüber 370 Oe). Bei Raumtemperatur betrug der H_c -Wert für die Nanostäbe noch ca. 35 Oe. In einer verwandten Arbeit wurde gezeigt, dass dreieckige und sechseckige Ni-Plättchen, wie die in Abschnitt 5.7 diskutierten, eine wesentlich höhere Koerzitivfeldstärke haben als andere Ni-Nanostrukturen. Diese Erhöhung der anisotropen Energie wurde der besonderen 2D-Struktur zugeschrieben.^[221] Man erwartet,

dass geeignete magnetische Nanokristalle mit einer schmalen Größenverteilung ($< 5\%$) dazu gebracht werden können, sich zu geordneten Feldern mit einer kontrollierten magnetischen Ausrichtung anzuordnen, wodurch eine hochdichte Informationspeicherung möglich wäre.

7.5. Nanokristalle als Bausteine für die Selbstorganisation

Die Selbstorganisation ist ein erfolgversprechender Weg, um wohldefinierte Strukturen zu gewinnen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht oder zumindest in dessen Nähe befinden.^[222] Bei der Selbstorganisation ordnen sich vorgefertigte Baueinheiten spontan über nichtkovalente Wechselwirkungen zu einer relativ stabilen Struktur an. Die Endstruktur ist abhängig von den Eigenschaften der Bausteine. Die Information, die den Prozess der Selbstorganisation (und also die Endstruktur) festlegt, wird häufig über die Gestalt und/oder die Oberflächenfunktionalität der Bausteine weitergegeben. Nanokristalle sind ideale Bausteine für die Selbstorganisation und potenziell geeignet, um Funktionseinheiten und komplexe Systeme zu erzeugen. Die Form der Nanokristalle bietet einen Ansatzpunkt, um Kontrolle über die selbstorganisierten Strukturen auszuüben.^[178d, 222–225] Zum Beispiel neigen Nanostäbe zur Bildung flüssigkristalliner Phasen, während sich Nanokugeln und Nanowürfel bevorzugt zu Gittern mit einer Fernordnung anordnen. In diesem Rahmen sollen nur zwei Beispiele aus unserer Forschungsgruppe hervorgehoben werden.

Im Abschnitt 5.8 wurde erläutert, dass niedrig schmelzende Metalle wie Bi und Pb leicht als monodisperse Kolloidkugeln hergestellt werden können, deren Durchmesser (im Bereich 100–600 nm) sich um weniger als 5 % unterscheiden. Diese Metallnanokugeln kann man dann mit einer einheitlichen, konformen Schale aus einem dielektrischen Material wie Siliciumdioxid umhüllen. Wegen ihrer Kugelform und einheitlichen Größe ordnen sich die frisch hergestellten Kugeln zu dreidimensionalen metallodielektrischen Photonenkristallen an.^[178d] Rechnergestützte Studien haben gezeigt, dass Kristallgitter, die aus Metallkugeln oder dielektrisch umhüllten Metallkugeln bestehen, vollständige photonische Bandlücken aufweisen können, die sich über den gesamten optischen Wellenlängenbereich erstrecken. Abbildung 34 zeigt Reflexionsspektren und REM-Bilder für zwei typische Kristalle, die aus Pb- und Pb@SiO₂-Kolloidkugeln aufgebaut wurden. Beide Kristalle haben eine fcc-Struktur, und ihre (111)-Ebenen sind parallel zur Oberfläche des Trägersubstrats ausgerichtet. Für Kristalle auf der Basis von Pb-Kolloidkugeln wird eine starke Reflexionsbande bei 775 nm beobachtet, während Pb@SiO₂-Kristalle zusätzliche Peaks im sichtbaren Bereich bei 415 und 530 nm zeigen. Diese Befunde lassen erwarten, dass mit diesem System größere photonische Bandlücken erhalten werden können, die optische Wellenlängen vom sichtbaren bis in den nahen Infrarotbereich abdecken.

Eine neue Studie zeigte die Selbstorganisation von Ag-Nanowürfeln, deren Seitenflächen mit hydrophoben und hydrophilen selbstorganisierten Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) modifiziert sind, zu spezifischen Struk-

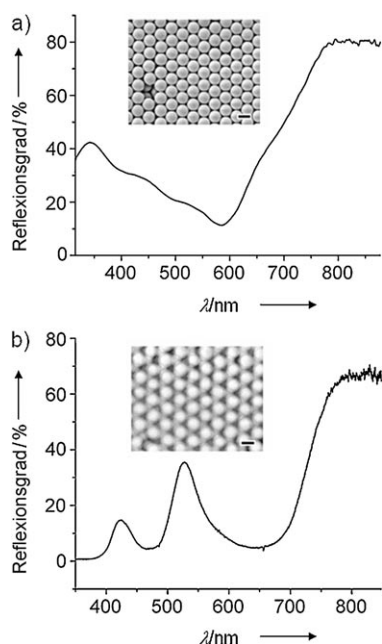


Abbildung 34. Reflexionsspektren der Kristallgitter von a) Pb- und b) Pb@SiO₂-Nanokugeln. Der einfallende Strahl ist jeweils senkrecht zur (111)-Fläche orientiert. Die Einschübe in beiden Abbildungen zeigen die entsprechenden REM-Aufnahmen (Draufsicht) der beiden Kristallgitter. Beide Skalierungen entsprechen 200 nm (mit Genehmigung nach Lit. [178d], Copyright 2006 Wiley-VCH).

turen.^[226] Mit Blick auf ihren monodispersen Charakter und ihre Verfügbarkeit sind Ag-Nanowürfel als eine neue Klasse von Bausteinen für die Selbstorganisation konkurrenzlos. Die Strukturen der resultierenden Baueinheiten können durch die Funktionalisierung der sechs Nanowürfelflächen mit hydrophoben und hydrophilen SAMs auf verschiedene Weise gesteuert werden. Wird eine Seitenfläche jedes Würfels mit einer hydrophoben Octadecanthiol(ODT)-SAM funktionalisiert, während alle anderen Seitenflächen mit einer hydrophilen Mercaptohexadecansäure(MHA)-SAM funktionalisiert werden, so bilden die Nanowürfel bevorzugt Dimere (Abbildung 35a). Werden zwei gegenüberliegende Flächen jedes Würfels mit ODT und die übrigen vier Flächen mit MHA funktionalisiert, so erscheinen im REM-Bild lineare Ketten aus drei oder mehr Würfeln (Abbildung 35b). Die entsprechend umgekehrte Funktionalisierung – vier Seiten mit ODT und zwei mit MHA – ergibt vorzugsweise die in Abbildung 35c gezeigten 2D-Schichten. Diese waren typischerweise quadratisch oder rechteckig mit einer Länge von 500 nm. Die gleiche Struktur wurde bei der Computersimulation von Nanowürfeln mit starken Fläche-zu-Fläche-Wechselwirkungen vorhergesagt. Die Abdeckung der kompletten Oberfläche mit ODT ergab vollständig hydrophobe Bausteine, die nach Dispergieren in Wasser rasch zu 3D-Gittern aus Ag-Nanowürfeln aggregierten (Abbildung 35d). Die Gitter schienen zunächst mit der Zeit zu wachsen, erreichten dann aber ein Plateau bei einer Kantenlänge von 1.2 µm, entsprechend zehn bis zwölf Nanowürfeln entlang der Kante. Die kubische Charakteristik der Endstrukturen lässt

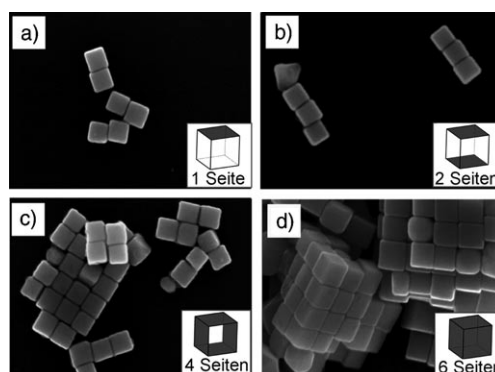


Abbildung 35. REM-Aufnahmen der Strukturen selbstorganisierter Ag-Nanowürfel. Die Nanowürfel wurden selektiv mit hydrophilen und hydrophoben Thiolat-SAMs funktionalisiert, bevor sie in Wasser durch Selbstorganisation aggregierten. Die Zahl der hydrophobisierten Flächen auf jedem Nanowürfel ist jeweils angegeben, die übrigen Nanowürfelflächen waren hydrophil. Durch Analyse von 123 Würfeln wurde bestimmt, dass die mittlere Kantenlänge der für diese Untersuchung verwendeten Nanowürfel 97 ± 6 nm betrug (mit Genehmigung nach Lit. [226], Copyright 2008 Wiley-VCH).

darauf schließen, dass der Aufbau in allen drei Raumrichtungen auf die gleiche Weise erfolgt.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In den vergangenen zehn Jahren sind erhebliche Fortschritte bei der formkontrollierten Synthese von Metallnanokristallen erzielt worden. Dank der Arbeit vieler Forschungsgruppen existiert für viele Metalle eine reiche Auswahl von Nanokristallformen (Table 1). Die Kontrolle der Form eines Nanokristalls hat eine weit über ästhetische Aspekte hinausreichende Bedeutung, und in Abschnitt 7 haben wir veranschaulicht, wie die Form eines Metallnanokristalls seine physikalischen und chemischen Eigenschaften beeinflussen kann und die Bedeutung dieses Verhaltens für optische, katalytische, elektronische und magnetische Anwendungen herausgestellt. Durch die Diskussion vielfältiger Systeme haben wir versucht, plausible Mechanismen für die Keimbildung und das Kristallwachstum aufzuzeigen, deren quantitative Beschreibung allerdings noch immer problematisch ist. So weiß man sehr wenig über die tatsächliche Erscheinungsform der an der Bildung von Nanokristallen beteiligten Kristallisationskerne. Diese Art von Information wäre unerhört wichtig, um experimentelle Ergebnisse und Synthesebedingungen aufeinander abstimmen zu können. Weiterhin gibt es keine überzeugende Beschreibung der Wirkung von Lösungsmittelmolekülen, Liganden und Verunreinigungen, wie sie in allen kommerziellen chemischen Reagentien vorhanden sind. In Abschnitt 5 haben wir gesehen, wie all diese Spezies den Ausgang einer Synthese entscheidend beeinflussen können. In Anbetracht dieser offenen Fragen sollte vorliegender Aufsatz lediglich als eine Sammlung von Verfahrensprotokollen, Arbeitshypothesen und Leitprinzipien für die Erzeugung von Metallnanokristallen mit unterschiedlichen Formen angesehen werden. Die hier

beschriebenen Methoden und Regeln sollen als ein Hilfsmittel für die Synthese von Metallnanokristallen mit besonderen Eigenschaften dienen, die für Anwendungen in der Elektronik, Photonik, Katalyse, Informationsspeicherung, Sensortechnik, Bildgebung und biomedizinischen Forschung interessant sind. Es kann nicht genug betont werden, dass ein künftig besseres Verständnis der Mechanismen von Keimbildung und Kristallwachstum sicher dazu führen wird, dass viele derzeitige Schlussfolgerungen über die Synthese von Metallnanokristallen wieder in Frage gestellt oder verfeinert werden müssen.

Warum ist es so schwierig, die Geheimnisse der formkontrollierten Bildung von Nanokristallen zu entschlüsseln? Es gibt keine einfache Antwort auf diese Frage, aber aus unserer Sicht sind die folgenden Aspekte wichtig:

- a) Man sollte nie eine scheinbar einfache Reaktion außer Acht lassen. Zum Beispiel hat man angenommen, dass bei einer typischen Polyolsynthese Acetaldehyd, der bei der Dehydratisierung von Ethylenglycol entsteht, als Reduktionsmittel wirkt. Neue Resultate zeigen aber, dass das primäre Reduktionsmittel, zumindest für Ag und im Temperaturbereich zwischen 140 und 160 °C, Glycolaldehyd ist, das durch die thermische Oxidation von Ethylenglycol durch den Luftsauerstoff gebildet wird.^[227] Mit Kenntnis dieses neuen Reaktionspfades können viele experimentelle Beobachtungen erklärt werden, die zuvor unzureichend verstanden waren, so etwa der Einfluss der Reaktionstemperatur, ionischer Verunreinigungen oder der Reaktionsumgebung. Ein weiteres Beispiel gaben Brus und Mitarbeiter, die kürzlich fanden, dass Citrat, ein bei der Synthese von Ag-Nanoplättchen häufig verwendeter Stabilisator, im Reaktionsverlauf direkt aufgebraucht wurde.^[228] Anhand dieses Befundes konnte ein neuer Mechanismus vorgeschlagen werden, der das oxidative Ätzen des Kristallkeims mit der anschließenden Photoreduktion wässriger Ag^+ -Ionen in Verbindung bringt. Das reduzierte Ag scheidet sich auf einem Ag-Nanoplättchen einer bestimmten Größe ab, das eine kathodische Photospannung hat, da „heiße Löcher“ aus der Plasmonenanregung das Citrat oxidieren. Daher ist es stets ratsam, alle denkbaren Reaktionspfade für die Reduktion oder Zersetzung einer Vorstufe in Betracht zu ziehen. Die Identifizierung von Intermediaten oder Nebenprodukten sollte mehr Gewissheit darüber geben, welche Reagentien und experimentellen Parameter nun genau für die Kontrolle der Reduktionskinetik und damit den Pfad der Keimbildung und des Kristallwachstums ausschlaggebend sind.
- b) Der möglichen Einfluss von Spurenverunreinigungen in kommerziell erhältlichen Chemikalien darf nicht unterschätzt werden. Fast alle Chemikalien werden bei ihrer Herstellung und Lagerung mit bekannten oder unbekannten Verunreinigungen kontaminiert. Wie im Fall der Polyolsynthese von Ag-Nanokristallen zu sehen war, können Spuren von Fe^{2+} , Fe^{3+} oder Cl^- selbst in ppm-Mengen die Morphologie des Endprodukts drastisch verändern. Es ist durchaus möglich, dass hier die Ursache vieler ungelöster Fragen und nichtreproduzierbarer Resultate bei der formkontrollierten Synthesen von Metall-

nanokristallen liegt. Oft verstärkt der autokatalytische Verlauf des Nanokristallwachstums die unerwarteten Effekte einer Verunreinigung noch erheblich. Anzumerken ist außerdem, dass Verunreinigung je nach Metall ganz unterschiedliche Effekte haben können (z.B. Eisensalze in Ag- oder Pt-Systemen).

- c) Die chemische Zusammensetzung des Reaktionssystems sollte stets im Auge behalten werden, insbesondere etwa bei Metallen wie Ag und Au, deren Salzvorstufen (z.B. AgNO_3 und AuCl) meist lichtempfindlich sind. Wir haben gezeigt, dass eine frisch bereitete wässrige AgNO_3 -Lösung einen beträchtlichen Anteil trimerer Cluster enthält. Wegen des autokatalytischen Charakters des Nanokristallwachstums kann die Gegenwart solcher Cluster die Reduktionskinetik und damit den Reaktionspfad und die Form des Endprodukts wesentlich beeinflussen.
- d) Gasförmige Spezies, die in der Luft vorhanden sind (O_2 , N_2 , CO und Wasserdampf) oder als Nebenprodukte der Reaktion entstehen, müssen stärker beachtet werden. Diese Spezies können sowohl die Reduktionskinetik einer Vorstufe als auch die Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen kristallographischen Flächen beeinflussen. Zum Beispiel wurde gezeigt, dass sowohl O_2 als auch CO (ein häufiges Produkt der Pt-katalysierten Zersetzung organischer Spezies) durch Chemisorption einen wichtigen Einfluss auf die Morphologie von Pt-Nanokristalle ausüben können. Die Gegenwart und der mögliche Einfluss solcher Spezies sind in früheren Studien weitgehend ignoriert worden.
- e) In wässrigen Systemen ist der Einfluss von H^+ - und OH^- -Ionen zu beachten, die eine starke Affinität für einzelne Kristallflächen haben können, z.B. H^+ für die {100}-Flächen von Ag, Au, Pd und Pt.

Die meisten der verfügbaren Strategien zur formkontrollierten Synthese beruhen auf der Manipulation des Kristallwachstums und nicht der Keimbildung. Das ergibt sich daraus, dass man über den Keimbildungsprozess relativ wenig weiß. Um mehr Erkenntnisse zu diesem klassischen Problem zu erhalten, benötigt man Methoden, um Kristallisationskerne erfassen, identifizieren und quantifizieren zu können. Parallel dazu müssen computergestützte Methoden weiterentwickelt werden, die Einblicke in die Elementarschritte des Keimbildungsprozesses auf einer atomistischen Stufe gewähren. Moleküldynamiksimulationen sind für diesen Zweck gut geeignet. Sie erfordern nur geringe oder gar keine Vorabkenntnis einzelner Agglomerierungsschritte und sind ein nützliches Werkzeug, um die ausschlaggebenden Reaktionsbedingungen für die Bildung von Kristallkeimen zu identifizieren sowie Energiebarrieren und Reaktionsgeschwindigkeiten von Reaktionspfaden zu berechnen. Die Kombination aus experimentellen Studien und theoretischer Modellierung wird unser Verständnis von der Keimbildung wesentlich verbessern und sollte zu neuen Methoden für die gezielte Anordnung von Atomen zu Clustern und weiter zu Nanokristallen mit einer spezifischen Form führen. Aus solchen Studien werden sich Designregeln für die Herstellung von metallischen und anderen Nanokristallen mit präzise festgelegten Formen ableiten lassen. Erst an diesem Punkt werden wir

über die wissenschaftlichen Grundlagen zur Erzeugung von Nanokristallen mit besonderen elektronischen, photonischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften verfügen, die für eine Vielzahl von Anwendungen begehrt sind.

Diese Arbeit wurde in Teilen durch folgende Einrichtungen und Programme gefördert: NSF (DMR-0804088 und DMR-0451788), ACS (PRF-44353-AC10), ONR (N-00014-01-1-0976), CAREER-Award der NSF (DMR-9983893), DARPA-DURINT-Untervertrag der Harvard University, AFOSR-DURINT-Untervertrag von SUNY Buffalo, MRSEC-Untervertrag im Rahmen des NSF-geförderten GEMSEC-Programms der University of Washington, 2006 Director's Pioneer Award der NIH (5DPID000798). Y.X. war ein Camille Dreyfus Teacher Scholar, ein Alfred P. Sloan Research Fellow und ein David and Lucile Packard Fellow in Science and Engineering. B.L. wurde durch das Postdoctoral Fellowship Program der Korea Research Foundation (KRF) unterstützt.

Eingegangen am 14. Mai 2008

Online veröffentlicht am 3. Dezember 2008

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Southampton

- [1] B. D. Fahlman, *Materials Chemistry, Vol. 1*, Springer, Mount Pleasant, **2007**, S. 282–283.
- [2] Siehe z.B.: a) W. P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **1986**, *58*, 533; b) U. Kreibitz, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, New York, **1995**; c) <http://esi-topics.com/nanocrystals/>.
- [3] Übersichtsartikel: a) M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 477; b) H. Weller, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 88; c) A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933; d) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- [4] Siehe z.B.: a) K. K. Likharev, *IBM J. Res. Dev.* **1988**, *32*, 144; b) V. Maheshwari, J. Kane, R. Saraf, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 284.
- [5] Siehe z.B.: a) N. F. Mott, *Rev. Mod. Phys.* **1968**, *40*, 677; b) G. Markovich, C. P. Collier, S. E. Henrichs, F. Remacle, R. D. Levine, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 415.
- [6] Übersichtsartikel: a) T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927; b) S. Sun, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 393; c) U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 33.
- [7] a) L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693; b) G. A. Somorjai, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1223; c) G. Ertl, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [8] Siehe z.B.: a) N. M. Davey, R. J. Seymour, *Platinum Met. Rev.* **1985**, *29*, 2; b) S. Jeong, K. Woo, D. Kim, S. Lim, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia, J. Moon, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 679.
- [9] Siehe z.B.: a) J. F. Hamilton, *Adv. Phys.* **1988**, *37*, 359; b) T. Tani, *Phys. Today* **1989**, *42*, 36.
- [10] Übersichtsartikel: a) Sonderheft über magnetische Speicher-materialien: *MRS Bull.* **1990**, *15*, 12; b) C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, T. Betley, *MRS Bull.* **2001**, *26*, 985.
- [11] Siehe z.B.: a) A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27; b) S. R. Nicewarner-Peña, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Peña, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, M. J. Natan, *Science* **2001**, *294*, 137.
- [12] Siehe z.B.: a) S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, H. A. Atwater, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1501; b) A. W. Sanders, D. A. Routenberg, B. J. Wiley, Y. Xia, E. R. Dufresne, M. A. Reed, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1822.
- [13] a) T. A. Taton, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *Science* **2000**, *289*, 1757; b) A. G. Tkachenko, H. Xie, D. Coleman, W. Glomm, J. Ryan, M. F. Anderson, S. Franzen, D. L. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4700; c) X. Zhang, M. A. Young, O. Lyandres, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4484; d) M. M.-C. Cheng, G. Cuda, Y. L. Bunimovich, M. Gaspari, J. R. Heath, H. D. Hill, C. A. Mirkin, A. J. Nijdam, R. Terracciano, T. Thundat, M. Ferrari, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 11; e) H. Wang, D. W. Brandl, P. Nordlander, N. J. Halas, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 53.
- [14] Siehe z.B.: a) J. Chen, F. Saeiki, B. J. Wiley, H. Cang, M. J. Cobb, Z.-Y. Li, L. Au, H. Zhang, M. B. Kimmey, X. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 473; b) H. Cang, T. Sun, Z.-Y. Li, J. Chen, B. J. Wiley, Y. Xia, X. Li, *Opt. Lett.* **2005**, *30*, 3048; c) X. Yang, S. E. Skrabalak, Z.-Y. Li, Y. Xia, L. V. Wang, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3798.
- [15] Übersichtsartikel: a) J. L. West, N. J. Halas, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2003**, *5*, 285; b) P. K. Jain, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Nano Today* **2007**, *2*, 18; c) S. E. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Lu, X. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3177; d) S. E. Skrabalak, L. Au, X. Lu, X. Li, Y. Xia, *Nanomedicine* **2007**, *2*, 657; e) P. Fortina, L. J. Kricka, D. J. Graves, J. Park, T. Hyslop, F. Tam, N. Halas, S. Surrey, S. A. Waldman, *Trends Biotechnol.* **2007**, *25*, 145; f) P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2008**, DOI: 10.1021/ar7002804; g) L. Au, D. Zheng, F. Zhou, Z.-Y. Li, X. Li, Y. Xia, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1645.
- [16] a) T. R. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G. C. Schatz, *J. Cluster Sci.* **1999**, *10*, 295; b) J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, S. Schultz, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 235402; c) M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257; d) I. O. Sosa, C. Noguez, R. G. Barrera, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6269; e) B. J. Wiley, S. H. Im, Z.-Y. Li, J. M. McLellan, A. Siekkinen, Y. Xia, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15666.
- [17] Siehe z.B.: a) M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153; b) M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647; c) C. T. Campbell, S. C. Parker, D. E. Starr, *Science* **2002**, *298*, 811.
- [18] a) R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12663; b) A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2440.
- [19] a) L. M. Falicov, G. A. Somorjai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 2207; b) A.-C. Shi, R. I. Masel, *J. Catal.* **1989**, *120*, 421.
- [20] a) G. Wulff, *Z. Kristallogr.* **1901**, *34*, 449; b) L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **1994**, *57*, 603; c) A. Pimpinelli, J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University Press, Cambridge, **1998**.
- [21] J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press, Cambridge, **2000**, S. 9–11.
- [22] a) M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145; b) P. P. Edwards, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5480.
- [23] a) A. Henglein, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861; b) J. H. Fendler, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 607; c) G. Schmid, L. F. Chi, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 515; d) S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410.
- [24] a) B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 454; b) B. Wiley, Y. Sun, J. Chen, H. Cang, Z.-Y. Li, X. Li, Y. Xia, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 356; c) B. Wiley, Y. Sun, Y. Xia, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1067; d) A. R. Tao, S. Habas, P. Yang, *Small* **2008**, *4*, 310.
- [25] a) C. J. Murphy, N. R. Jana, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 80; b) C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gao, S. E. Hunyadi, T. Li, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13857; c) C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, C. J. Orendorff, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7544.
- [26] Y. Xiong, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3385.
- [27] D. W. Oxtoby, *Nature* **2000**, *406*, 464.
- [28] S. Auer, D. Frenkel, *Nature* **2001**, *409*, 1020.

- [29] U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey, D. A. Weitz, *Science* **2001**, 292, 258.
- [30] a) A. C. Hillier, M. D. Ward, *Science* **1994**, 263, 1261; b) Z. Zhang, M. G. Lagally, *Science* **1997**, 276, 377; c) H. Bruce, M. Giovannini, K. Bromann, K. Kern, *Nature* **1998**, 394, 451; d) S.-T. Yau, P. G. Vekilov, *Nature* **2000**, 406, 494.
- [31] a) S. M. Lee, W. T. Wong, *J. Cluster Sci.* **1998**, 9, 417; b) M. G. Richmond, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 241, 273.
- [32] a) H. W. Roesky, S. Singh, K. K. M. Yusuff, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3813; b) M. Melnik, I. Ondrejovicova, D. Miklos, P. Segla, C. E. Holloway, *Rev. Inorg. Chem.* **2007**, 27, 67; c) Y. Sevryugina, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7870; d) J. Hartig, A. Stöber, P. Hauser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1658; e) C. E. Anson, A. Eichhöfer, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, P. Sevilano, C. Persau, D. Stalke, J. Zhang, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1326.
- [33] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
- [34] M. A. Watzky, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10382.
- [35] a) L. C. Ciacchi, M. Mertig, W. Pompe, S. Meriani, A. De Vita, *Platinum Met. Rev.* **2003**, 47, 98; b) L. Colombi Ciacchi, W. Pompe, A. De Vita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7371; c) M. Mertig, L. Colombi Ciacchi, R. Seidel, W. Pompe, A. De Vita, *Nano Lett.* **2002**, 2, 841; d) L. Colombi Ciacchi, W. Pompe, A. De Vita, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1755.
- [36] a) Z.-Y. Huang, G. Mills, B. Hajek, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11542; b) L. C. Ciacchi, M. Mertig, R. Seidel, W. Pompe, A. De Vita, *Nanotechnology* **2003**, 14, 840; c) E. E. Finney, R. G. Finke, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 317, 351.
- [37] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, M. Sadilek, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4917.
- [38] a) J. W. Mitchell, *Imaging Sci. J.* **1997**, 45, 2; b) D. M.-K. Lam, B. W. Rossiter, *Sci. Am.* **1991**, 265, 80.
- [39] a) J. Flad, G. Igel-Mann, H. Preuss, H. Stoll, *Chem. Phys.* **1984**, 90, 257; b) P. Y. Cheng, M. A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 152, 341; c) K. Balasubramanian, P. Y. Feng, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 159, 452; d) H. Partridge, C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 175, 531.
- [40] a) D. W. Boo, Y. Ozaki, L. H. Andersen, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 6688; b) T. Leisner, S. Vajda, S. Wolf, L. Wöste, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 1017; c) M. Hartmann, A. Heidenreich, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký, J. Jortner, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4069.
- [41] P. Fayet, F. Granzer, G. Hegenbart, E. Meisar, B. Pischel, L. Wöste, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 3002.
- [42] a) S. Kéki, L. Nagy, G. Deák, M. Zsuga, L. Somogyi, A. Lévai, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, 15, 879; b) J. A. McLean, K. A. Stumpo, D. H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5304.
- [43] X. Li, A. E. Kuznetsov, H. F. Zhang, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *Science* **2001**, 291, 859.
- [44] a) J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, L. S. Wang, *Science* **2003**, 299, 864; b) H. F. Zhang, M. Stender, R. Zhang, C. M. Wang, J. Li, L. S. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12259.
- [45] a) L. A. Peyser, A. E. Vinson, A. P. Bartko, R. M. Dickson, *Science* **2001**, 291, 103; b) J. Zheng, R. M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13982; c) J. T. Petty, J. Zheng, N. V. Hud, R. M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5207.
- [46] a) A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 154, 473; b) T. Linnert, P. Mulvaney, A. Henglein, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4657; c) B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 339.
- [47] a) L. König, I. Rabin, W. Schultze, G. Ertl, *Science* **1996**, 274, 1353; b) C. Félix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schultze, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 2992; c) Y. Watanabe, G. Namikawa, T. Onuki, K. Nishio, T. Tsuchiya, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 2125; d) I. Belharouak, F. Weill, C. Parent, G. Le Flem, B. Moine, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 293–295, 649; e) A. V. Podlipensky, V. Grebenev, G. Seifert, H. Graener, *J. Lumin.* **2004**, 109, 135; f) M. Treguer, F. Rocco, G. Lelong, A. L. Nestour, T. Cardinal, A. Maali, B. Lounis, *Solid State Sci.* **2005**, 7, 812.
- [48] L. Qu, W. W. Yu, X. Peng, *Nano Lett.* **2004**, 4, 465.
- [49] a) G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709; b) D. A. van Leeuwen, J. M. van Ruitenbeek, G. Schmid, L. J. de Jongh, *Phys. Lett. A* **1992**, 170, 325; c) J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 145, 1; d) H. Zhang, G. Schmid, U. Hartmann, *Nano Lett.* **2003**, 3, 305.
- [50] a) Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1153; b) J. M. Zhang, F. Ma, K. W. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 229, 34.
- [51] a) D. J. Smith, A. K. Petford-Long, L. R. Wallenberg, J. O. Bovin, *Science* **1986**, 233, 872; b) S. Iijima, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, L56, 616; c) N. Doraiswamy, L. D. Marks, *Surf. Sci.* **1996**, 348, 67; d) M. J. Yacaman, J. A. Ascencio, H. B. Liu, J. Gardea-Torresdey, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, 19, 1091; e) H. B. Liu, J. A. Ascencio, M. Perez-Alvarez, M. J. Yacaman, *Surf. Sci.* **2001**, 491, 88.
- [52] a) P. L. Gai, M. A. Harmer, *Nano Lett.* **2002**, 2, 771; b) C. Lofton, W. Sigmund, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1197; c) J. L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasca, M. J. Yacaman, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3906.
- [53] a) H. Hofmeister, S. A. Nepijko, D. N. Levlev, W. Schulze, G. Ertl, *J. Cryst. Growth* **2002**, 234, 773; b) S. A. Nepijko, D. N. Levlev, W. Schulze, J. Urban, G. Ertl, *ChemPhysChem* **2000**, 1, 140.
- [54] a) F. Baletto, R. Ferrando, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 155408; b) F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 3856; c) F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **2005**, 77, 371.
- [55] P. M. Ajayan, L. D. Marks, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 585.
- [56] C. Cleveland, U. Landman, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 7376.
- [57] a) A. I. Kirkland, D. A. Jefferson, D. G. Duff, P. P. Edwards, I. Gameson, B. F. G. Johnson, D. J. Smith, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1993**, 440, 589; b) V. Germain, J. Li, D. Inger, Z. L. Wang, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8717.
- [58] a) P.-F. Ho, K.-M. Chi, *Nanotechnology* **2004**, 15, 1059; b) Y. Xiong, A. R. Siekkinen, J. Wang, Y. Yin, M. J. Kim, Y. Xia, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2600.
- [59] a) I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1745; b) Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Langmuir* **2006**, 22, 8563; c) B. Lim, P. H. C. Camargo, Y. Xia, *Langmuir* **2008**, 24, 10437.
- [60] Y. Xiong, J. M. McLellan, J. Chen, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17118.
- [61] a) Y. Sun, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 695; b) Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, 3, 675.
- [62] B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1733.
- [63] a) B. J. Wiley, Y. Xiong, Z.-Y. Li, Y. Yin, Y. Xia, *Nano Lett.* **2006**, 6, 765; b) B. J. Wiley, Y. Chen, J. McLellan, Y. Xiong, Z.-Y. Li, D. Ginger, Y. Xia, *Nano Lett.* **2007**, 7, 1032.
- [64] a) Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, S. Aloni, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7332; 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) N. Zettsu, J. M. McLellan, B. Wiley, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1288; d) Y. Xiong, H. Cai, B. J. Wiley, J. Wang, M. J. Kim, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3665.
- [65] B. Wiley, Y. Sun, Y. Xia, *Langmuir* **2005**, 21, 8077.
- [66] Y. Xiong, J. M. McLellan, Y. Yin, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 790.
- [67] a) A. Tao, P. Sinsermsuksakul, P. Yang, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4597; b) K. E. Korte, S. E. Skrabalak, Y. Xia, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 437.

- [68] Y. Xiong, H. Cai, Y. Yin, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 273.
- [69] B. J. Wiley, Z. Wang, J. Wei, Y. Yin, D. H. Cobden, Y. Xia, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2273.
- [70] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 955.
- [71] a) C. T. Campbell, *Surf. Sci.* **1997**, *27*, 1; b) G. A. Ozin, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1977**, *16*, 191; c) M. W. Roberts, *Surf. Sci.* **1994**, *299*, 769; d) Q. Chen, N. V. Richardson, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *73*, 59.
- [72] P. J. F. Harris, *Nature* **1986**, *323*, 792.
- [73] a) J. S. Spendelow, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5094; b) T. M. Bernhardt, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *243*, 1; c) E. A. Baranova, C. Bock, D. Ilin, D. Wang, B. MacDougall, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 3502; d) A. M. Joshi, M. H. Tucker, W. N. Delgass, K. T. Thomson, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194707.
- [74] a) S. Y. Potapenko, *J. Cryst. Growth* **1993**, *133*, 147; b) W. J. P. van Enckevort, A. C. J. F. van den Berg, *J. Cryst. Growth* **1998**, *183*, 441; c) T. A. Land, T. L. Martin, S. Potapenko, G. T. Palmore, J. J. De Yoreo, *Nature* **1999**, *399*, 442.
- [75] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1343.
- [76] a) K. Habermehl-Wirzen, J. Lahtinen, *Surf. Sci.* **2004**, *573*, 183; b) R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, H. Freund, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 72; c) B. McAllister, P. Hu, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 084709.
- [77] a) C. T. Campbell, *Surf. Sci.* **1985**, *157*, 43; b) B. A. Sexton, R. J. Madix, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 294; c) X. Guo, A. Hoffman, J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5787; d) F. Bua-tier de Mongeot, A. Cupillillo, V. Valbusa, M. Rocca, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *270*, 345; e) O. L. J. Gijzeman, E. H. Voogt, A. J. M. Mens, J. W. Geus, *Surf. Sci.* **1997**, *373*, 210.
- [78] a) Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176; b) Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, Y. Yin, Z.-Y. Li, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1237.
- [79] a) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065; b) N. R. Jana, L. Gearheart, S. O. Obare, C. J. Murphy, *Langmuir* **2002**, *18*, 922; c) C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, S. Mann, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1765; d) A. Gole, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3633; e) Z. Wei, A. J. Mieszawska, F. P. Zamborini, *Langmuir* **2004**, *20*, 4322; f) Z. Wei, F. P. Zamborini, *Langmuir* **2004**, *20*, 11301; g) T. H. Ha, H.-J. Koo, B. H. Chung, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1123.
- [80] B. Lim, Y. Xiong, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9279.
- [81] a) J. A. Schimpf, J. B. Abreu, M. P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *364*, 247; b) A. Carrasquillo, Jr., J.-J. Jeng, R. J. Barriga, W. F. Temesghen, M. P. Soriaga, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 249; c) C. A. Lucas, N. M. Marković, P. N. Ross, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 7964; d) S. Zou, X. Gao, M. J. Weaver, *Surf. Sci.* **2000**, *452*, 44.
- [82] a) H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, G. Q. Xu, *Langmuir* **1996**, *12*, 909; b) Z. Zhang, B. Zhao, L. Hu, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 105; c) F. Bonet, K. Tekaiia-Elhsissen, K. V. Sarathy, *Bull. Mater. Sci.* **2000**, *23*, 165; d) Y. Gao, P. Jiang, D. F. Liu, H. J. Yuan, X. Q. Yan, Z. P. Zhou, J. X. Wang, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, C. Y. Wang, S. S. Xie, J. M. Zhang, D. Y. Shen, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12877.
- [83] G. Rupprechter, *Adv. Catal.* **2007**, *51*, 133.
- [84] D. S. Kilin, O. V. Prezhdo, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *458*, 113.
- [85] a) M. Mammen, S. K. Choi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2908; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2754; b) R. S. Kane, *AIChE J.* **2006**, *52*, 3638; c) Y. Borodko, S. M. Humphrey, T. D. Tilley, H. Frei, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6288.
- [86] J. Gao, C. M. Bender, C. J. Murphy, *Langmuir* **2003**, *19*, 9065.
- [87] G. Bögel, H. Meekes, P. Bennema, D. Bollen, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7577.
- [88] a) U. Dahmen, C. Hetherington, V. Radmilovic, E. Johnson, S. Xiao, C. Luo, *Microsc. Microanal.* **2002**, *8*, 247; b) A. G. Frøseth, P. M. Derlet, H. Van Swygenhoven, *Adv. Eng. Mater.* **2005**, *7*, 16.
- [89] a) N.-b. Ming, I. Sunagawa, *J. Cryst. Growth* **1988**, *87*, 13; b) G. Bogels, H. Meekes, P. Bennema, D. Bollen, *Imaging Sci. J.* **2001**, *49*, 33; c) J. W. Lee, U. J. Chung, N. M. Hwang, D. Y. Kim, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2005**, *61*, 405.
- [90] a) A. Holden, P. Singer, *Crystals and Crystal Growing*, Doubleday, Garden City, **1960**; b) J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworths, London, **1961**; c) J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 143.
- [91] F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. Yang, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3673.
- [92] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1389.
- [93] a) S. A. Chambers, *Adv. Phys.* **1991**, *40*, 357; b) N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, V. A. Shchulan, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, D. Bimbers, *Semiconductors* **1998**, *32*, 343.
- [94] a) S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai, P. Yang, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 692; b) F.-R. Fan, D.-Y. Liu, Y.-F. Wu, S. Duan, Z.-X. Xie, Z.-Y. Jiang, Z.-Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6949; c) B. Lim, J. Wang, P. H. C. Camargo, M. Jiang, M. J. Kim, Y. Xia, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2535.
- [95] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924.
- [96] Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C. R. C. Wang, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6661.
- [97] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989.
- [98] R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng, *Science* **2001**, *294*, 1901.
- [99] Siehe z.B.: a) M. T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165; b) R. Franzén, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 957; c) Y. Li, X. M. Hong, D. M. Collard, M. A. El-Sayed, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2385; d) S.-W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7642; e) 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; f) L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.
- [100] G. Rupprechter, C. Weilach, *Nano Today* **2007**, *2*, 20.
- [101] Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 641.
- [102] B. Veisz, Z. Király, *Langmuir* **2003**, *19*, 4817.
- [103] a) Y. Sun, L. Zhang, H. Zhou, Y. Zhu, E. Sutter, Y. Ji, M. H. Rafailovich, J. C. Sokolov, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2065; b) Y. Zhang, M. E. Grass, J. N. Kuhn, F. Tao, S. E. Habas, W. Huang, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5868.
- [104] a) J. Turkevich, G. Kim, *Science* **1970**, *169*, 873; b) J. S. Bradley, B. Tesche, W. Busser, M. Maase, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4631; c) H. P. Choo, K. Y. Liew, W. A. K. Mahmood, H. Liu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2906; d) U. Schlotterbeck, C. Aymonier, R. Thomann, H. Hofmeister, M. Tromp, W. Richter, S. Mecking, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 999.
- [105] a) L. A. Gugliotti, D. L. Feldheim, B. E. Eaton, *Science* **2004**, *304*, 850; b) L. A. Gugliotti, D. L. Feldheim, B. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17814; c) D. Liu, L. A. Gugliotti, T. Wu, M. Dolska, A. G. Tkachenko, M. K. Shipton, B. E. Eaton, D. L. Feldheim, *Langmuir* **2006**, *22*, 5862.
- [106] A. Nagy, G. Mestl, *Appl. Catal. A* **1999**, *188*, 337.
- [107] a) S. H. Im, Y. T. Lee, B. Wiley, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2154; b) Y. T. Lee, S. H. Im, B. Wiley, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 479.
- [108] a) A. R. Siekkinen, J. M. McLellan, J. Chen, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 491; b) S. E. Skrabalak, L. Au, X. Li, Y. Xia, *Nat. Protocols* **2007**, *2*, 2182.

- [109] a) A. I. Kryukov, N. N. Zin'chuk, A. V. Korzhak, S. Y. Kuchmii, *Theor. Exp. Chem.* **2001**, *37*, 355; b) A. I. Kryukov, A. L. Stroyuk, N. N. Zin'chuk, A. V. Korzhak, S. Y. Kuchmii, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *221*, 209.
- [110] a) D. Yu, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13200; b) D. Yu, V. W.-W. Yam, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5497.
- [111] a) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chem. Commun.* **2001**, 617; b) Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 165; c) Y. Sun, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 833; d) Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4736.
- [112] a) G.-J. Lee, S.-I. Shin, Y.-C. Kim, S.-G. Oh, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *84*, 197; b) K. Aslan, Z. Leonenko, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3157; c) C. Ni, P. A. Hassan, E. W. Kaler, *Langmuir* **2005**, *21*, 3334; d) Y. Gao, P. Jiang, L. Song, L. Liu, X. Yan, Z. Zhou, D. Liu, J. Wang, H. Yuan, Z. Zhang, X. Zhao, X. Dou, W. Zhou, G. Wang, S. Xie, *J. Phys. D* **2005**, *38*, 1061; e) Y. Yang, L. Xiong, J. Shi, M. Nogami, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2670; f) K.-H. Lee, K.-M. Huang, W.-L. Tseng, T.-C. Chiu, Y.-W. Lin, H.-T. Chang, *Langmuir* **2007**, *23*, 1435; g) M. Tsuji, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, X. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 311; h) M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, X. Zhang, *Colloids Surf. A* **2007**, *293*, 185.
- [113] a) Y. Xiong, Y. Xie, G. Du, X. Liu, X. Tian, *Chem. Lett.* **2002**, 98; b) Y. Gao, P. Jiang, D. F. Liu, H. J. Yuan, X. Q. Yan, Z. P. Zhou, J. X. Wang, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, C. Y. Wang, S. S. Xie, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 146; c) Y. Xiong, Y. Xie, C. Wu, J. Yang, Z. Li, F. Xu, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 405; d) Y. Gao, L. Song, P. Jiang, L. F. Liu, X. Q. Yan, Z. P. Zhou, D. F. Liu, J. X. Wang, H. J. Yuan, Z. X. Zhang, X. W. Zhao, X. Y. Dou, W. Y. Zhou, G. Wang, S. S. Xie, H. Y. Chen, J. Q. Li, *J. Cryst. Growth* **2005**, *276*, 606.
- [114] a) F.-K. Liu, Y.-C. Chang, P.-W. Huang, F.-H. Ko, T.-C. Chu, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1050; b) J.-Q. Hu, Q. Chen, Z.-X. Xie, G.-B. Han, R.-H. Wang, B. Ren, Y. Zhang, Z.-L. Yang, Z.-Q. Tian, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 183.
- [115] a) R. Jin, Y. Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Nature* **2003**, *425*, 487; b) T. C. Deivaraj, N. L. Lala, J. Y. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289*, 402; c) J. Yang, Q. Zhang, J. Y. Lee, H.-P. Too, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 157; d) T. C. R. Rocha, D. Zanchet, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6989; e) T. C. R. Rocha, H. Winnischofer, E. Westphal, D. Zanchet, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2885; f) M. Maillard, P. Huang, L. Brus, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1611; g) C. Xue, J. E. Millstone, S. Li, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8436; h) J. An, B. Tang, X. Ning, J. Zhou, S. Xu, B. Zhao, W. Xu, C. Corredor, J. R. Lombardi, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18055.
- [116] a) S. Chen, D. L. Carroll, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1003; b) S. Chen, Z. Fan, D. L. Carroll, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10777; c) I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 903; d) M. Maillard, S. Giorgio, M.-P. Pileni, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1084.
- [117] a) G. S. Métraux, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 412; b) L. Lu, A. Kobayashi, K. Tawa, Y. Ozaki, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4894; c) J. Yang, L. Lu, H. Wang, W. Shi, H. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2155; d) J. Xie, J. Y. Lee, D. I. C. Wang, Y. P. Ting, *ACS Nano* **2007**, *1*, 429.
- [118] a) B. Hvollbæk, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, H. Falsig, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Nano Today* **2007**, *2*, 14; b) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180.
- [119] R. Jin, S. Egusa, N. F. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9900.
- [120] a) J. Zhang, Y. Gao, R. A. Alvarez-Puebla, J. M. Buriak, H. Fenniri, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3233; b) C. Li, K. L. Shuford, Q.-H. Park, W. Cai, Y. Li, E. J. Lee, S. O. Cho, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3264; c) J. Zhang, H. Liu, Z. Wang, N. Ming, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163122; d) J. Xu, S. Li, J. Weng, X. Wang, Z. Zhou, K. Yang, M. Liu, X. Chen, Q. Cui, M. Cao, Q. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 277; e) D. Seo, C. I. Yoo, I. S. Chung, S. M. Park, S. Ryu, H. Song, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2469.
- [121] a) T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8648; b) D. Seo, J. C. Park, H. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14863; c) S. Kundu, S. Panigrahi, S. Praharaj, S. Basu, S. K. Ghosh, A. Pal, T. Pal, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 075712.
- [122] a) S. S. Shankar, A. Rai, B. Ankamwar, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 482; b) X. Sun, S. Dong, E. Wang, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6360; c) Y. Shao, Y. Jin, S. Dong, *Chem. Commun.* **2004**, 1104; d) J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5312; e) H. Huang, X. Yang, *Colloids Surf. A* **2005**, *255*, 11; f) M. Yamamoto, Y. Kashiwagi, T. Sakata, H. Mori, M. Nakamoto, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5391; g) C. S. Ah, Y. J. Yun, H. J. Park, W.-J. Kim, D. H. Ha, W. S. Yun, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5558; h) S. Porel, S. Singh, T. P. Radhakrishnan, *Chem. Commun.* **2005**, 2387; i) B. Liu, J. Xie, J. Y. Lee, Y. P. Ting, J. P. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15256; j) C. Kan, X. Zhu, G. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4651; k) H.-C. Chu, C.-H. Huo, M. H. Huang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 808; l) S. P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, M. Sastry, *Biotechnol. Prog.* **2006**, *22*, 577; m) Q. Liu, H. Liu, Q. Zhou, Y. Liang, G. Yin, Z. Xu, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 3657; n) J. Xie, J. Y. Lee, D. I. C. Wang, Y. P. Ting, *Small* **2007**, *3*, 672; o) P. Jiang, J.-J. Zhou, R. Li, Y. Gao, T.-L. Sun, X.-W. Zhao, Y.-J. Xiang, S.-S. Xie, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 927; p) M. Gericke, A. Pinches, *Hydrometallurgy* **2006**, *83*, 132; q) C. Li, W. Cai, Y. Li, J. Hu, P. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1546; r) N. N. Mallikarjuna, R. S. Varma, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 686.
- [123] C. Besson, E. E. Finney, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8179.
- [124] S. Yang, T. Zhang, L. Zhang, Q. Wang, R. Zhang, B. Ding, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5639.
- [125] C. Li, W. Cai, B. Cao, F. Sun, Y. Li, C. Kan, L. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 83.
- [126] N. Zhao, Y. Wei, N. Sun, Q. Chen, J. Bai, L. Zhao, Y. Qin, M. Li, L. Qi, *Langmuir* **2008**, *24*, 991.
- [127] J. Zhang, J. Du, B. Han, Z. Liu, T. Jiang, Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1116.
- [128] a) B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957; b) T. K. Sau, C. J. Murphy, *Langmuir* **2004**, *20*, 6414; c) J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, S. Carnie, D. Y. C. Chan, P. Mulvaney, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 6; d) L. Gou, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3668; e) H. M. Chen, H.-C. Peng, R.-S. Liu, K. Asakura, C.-L. Lee, J.-F. Lee, S.-F. Hu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19533; f) M. Liu, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22192; g) X. Kou, S. Zhang, C.-K. Tsung, M. H. Yeung, Q. Shi, G. D. Stucky, L. Sun, J. Wang, C. Yan, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16377; h) X. Kou, S. Zhang, C.-K. Tsung, Z. Yang, M. H. Yeung, G. D. Stucky, L. Sun, J. Wang, C. Yan, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2929; i) X. C. Jiang, M. P. Pileni, *Colloids Surf. A* **2007**, *295*, 228; j) Z.-C. Xu, C.-M. Shen, C.-W. Xiao, T.-Z. Yang, H.-R. Zhang, J.-Q. Li, H.-L. Li, H.-J. Gao, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 115608.
- [129] a) Z. L. Wang, M. B. Mohamed, S. Link, M. A. El-Sayed, *Surf. Sci.* **1999**, *440*, L809; b) Z. L. Wang, R. P. Gao, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5417.
- [130] C. J. Orendorff, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3990.
- [131] a) E. Hao, R. C. Bailey, G. C. Schatz, J. T. Hupp, S. Li, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 327; b) J. Hu, Y. Zhang, B. Liu, J. Liu, H. Zhou, Y. Xu, Y. Jiang, Z. Yang, Z.-Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9470; c) J. H. Song, F. Kim, D. Kim, P. Yang, *Chem. Eur. J.* **2005**,

- 11, 910; d) X. Xu, M. B. Cortie, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2170; e) X. Kou, S. Zhang, Z. Yang, C.-K. Tsung, G. D. Stucky, L. Sun, J. Wang, C. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6402; f) B. K. Jena, C. R. Raj, *Langmuir* **2007**, *23*, 4064.
- [132] F. Kim, J. H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14316.
- [133] a) A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, F. J. G. De Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2529; b) E. Carbó-Argibay, B. Rodríguez-González, J. Pacifico, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8983; c) D. Seo, C. I. Yoo, J. C. Park, S. M. Park, S. Ryu, H. Song, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 763.
- [134] a) X. Lu, M. S. Yavuz, H.-Y. Tuan, B. A. Korgel, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8900; b) C. Wang, Y. Hu, C. M. Lieber, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8902; c) Z. Huo, C.-k. Tsung, W. Huang, X. Zhang, P. Yang, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2041.
- [135] a) J. Chen, T. Herricks, M. Geissler, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10854; b) J. Chen, T. Herricks, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2589.
- [136] S. Chen, K. Kimura, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5397.
- [137] a) T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1161; b) Z. Tang, D. Geng, G. Lu, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 1567; c) S. Kinge, H. Bönemann, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 784; d) Y.-T. Yu, B.-Q. Xu, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 638; e) M. Inaba, M. Ando, A. Hatanaka, A. Nomoto, K. Matsuzawa, A. Tasaka, T. Kinumoto, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 1632; f) P. J. Ferreira, Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, B60; g) J. Ren, R. D. Tilley, *Small* **2007**, *3*, 1508.
- [138] a) H. Song, F. Kim, S. Connor, G. A. Somorjai, P. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 188; b) R. M. Rioux, H. Song, M. Grass, S. Habas, K. Niesz, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* **2006**, *39*, 167.
- [139] J. Ren, R. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3287.
- [140] M. A. Mahmoud, C. E. Tabor, M. A. El-Sayed, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4590.
- [141] a) E. P. Lee, J. Chen, Y. Yin, C. T. Campbell, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3271; b) E. P. Lee, Z. Peng, D. Cate, H. Yang, C. T. Campbell, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10634; E. Formo, E. P. Lee, D. Campbell, Y. Xia, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 668.
- [142] R. Krishnaswamy, H. Remita, M. Impérator-Clerc, C. Even, P. Davidson, B. Pansu, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1510.
- [143] a) S.-Y. Zhao, S.-H. Chen, S.-Y. Wang, D.-G. Li, H.-Y. Ma, *Langmuir* **2002**, *18*, 3315; b) Y. Song, Y. Yang, C. J. Medforth, E. Pereira, A. K. Singh, H. Xu, Y. Jiang, C. J. Brinker, F. Swol, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 635; c) K. Niesz, M. Grass, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2238; d) H. Lee, S. E. Habas, S. Kweskin, D. Butcher, G. A. Somorjai, P. Yang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7988; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7824.
- [144] a) K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3097; b) Y. Song, R. M. Garcia, R. M. Dorin, H. Wang, Y. Qiu, E. N. Coker, W. A. Steen, J. E. Miller, J. A. Shelnutt, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3650.
- [145] N. Tian, Z.-Y. Zou, S.-G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 732.
- [146] Y. Xiong, B. J. Wiley, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7157.
- [147] a) X. Fu, Y. Wang, N. Wu, L. Gui, Y. Tang, *Langmuir* **2002**, *18*, 4619; b) J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, J. Odinek, P. Provencio, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 971; c) T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2367; d) X. Teng, H. Yang, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 885; e) N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, L. Cui, B. Ren, Z.-Q. Tian, *Chem. Commun.* **2006**, 4090; f) S. Maksimuk, X. Teng, H. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4660.
- [148] X. W. Lou, C. Yuan, L. A. Archer, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3921.
- [149] S. Maksimuk, X. Teng, H. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14312.
- [150] A. C. Curtis, D. G. Duff, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland, A. S. Wallace, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2270.
- [151] a) Y. Wang, P. Chen, M. Liu, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 6000; b) M. H. Kim, B. Lim, E. Lee, Y. Xia, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4069; c) G. Zhou, M. Lu, Z. Yang, *Langmuir* **2006**, *22*, 5900; d) N. R. Jana, Z. L. Wang, T. K. Sau, T. Pal, *Curr. Sci.* **2000**, *69*, 1367.
- [152] a) J. Tanori, M. P. Pileni, *Langmuir* **1997**, *13*, 639; b) D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C.-J. Zhong, *Langmuir* **2007**, *23*, 5740; c) S. I. Cha, C. B. Mo, K. T. Kim, Y. J. Jeong, S. H. Hong, *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 2371.
- [153] I. Lisiecki, A. Filankembo, H. Sack-Kongehl, K. Weiss, M.-P. Pileni, J. Urban, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 4968.
- [154] a) J.-H. Wang, T.-H. Yang, W.-W. Wu, L.-J. Chen, C.-H. Chen, C.-J. Chu, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 719; b) C. Kim, W. Gu, M. Briceno, I. M. Robertson, H. Choi, K. Kim, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1859; c) H. Choi, S.-H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6248.
- [155] a) A. C. Curtis, D. G. Duff, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland, A. S. Wallace, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1530; b) A. Henglein, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1206.
- [156] a) Z. Liu, Y. Yang, J. Liang, Z. Hu, S. Li, S. Peng, Y. Qian, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12658; b) X. Cao, F. Yu, L. Li, Z. Yao, Y. Xie, *J. Cryst. Growth* **2003**, *254*, 164; c) C. M. Liu, L. Guo, H. B. Xu, Z. Y. Wu, J. Weber, *Microelectron. Eng.* **2003**, *66*, 107; d) Q. Li, C. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 525; e) W.-T. Yao, S.-H. Yu, Y. Zhou, J. Jiang, Q.-S. Wu, L. Zhang, J. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14011; f) S. Panigrahi, S. Kundu, S. K. Ghosh, S. Nath, S. Praharaj, S. Basu, T. Pal, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1263.
- [157] Y. Chang, M. L. Lye, H. C. Zeng, *Langmuir* **2005**, *21*, 3746.
- [158] X. Lu, Z. Peng, E. Lee, H. Yang, Y. Xia, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [159] T. Ressler, B. L. Knip, I. Kasatkin, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4704.
- [160] S. Vukojević, O. Trapp, J. Grunwaldt, C. Kiener, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7978.
- [161] J. Scherzer, A. J. Guia, *Hydrocracking Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [162] F. Robert, G. Oehme, I. Grassert, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *156*, 127.
- [163] a) Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1622; b) S. Papp, Z. Szél, A. Oszkó, I. Dékány, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1674; c) T. D. Ewers, A. K. Sra, B. C. Norris, R. E. Cable, C.-H. Cheng, D. F. Shantz, R. W. Schaak, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 514.
- [164] a) J. D. Hoefelmeyer, K. Niesz, G. A. Somorjai, T. D. Tilley, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 435; b) S. M. Humphrey, M. E. Grass, S. E. Habas, K. Niesz, G. A. Somorjai, T. D. Tilley, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 785; c) Y. Zhang, M. E. Grass, S. E. Habas, F. Tao, T. Zhang, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12243; d) K. H. Park, K. Jang, H. J. Kim, S. U. Son, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1152.
- [165] a) C. K. Yee, R. Jordan, A. Ulman, H. White, A. King, M. Rafailovich, J. Sokolov, *Langmuir* **1999**, *15*, 3486; b) P. S. Shah, S. Husain, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9433; c) G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263; d) V. Mévellec, A. Roucoux, E. Ramirez, K. Philippot, B. Chaudret, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 72; e) C. A. Stowell, B. A. Korgel, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1203.

- [166] a) X. Yan, H. Liu, K. Y. Liew, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3387; b) G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 486; c) T. Tsukatani, H. Fujihara, *Langmuir* **2005**, *21*, 12093; d) R. Harpeness, Z. Peng, X. Liu, V. G. Pol, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *287*, 678.
- [167] a) R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley, New York, **1999**; b) N. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.
- [168] a) C. H. Griffiths, M. P. Ohoro, T. W. Smith, *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 7108; b) X. Q. Zhao, F. Zheng, Y. Liang, Z. Q. Hu, Y. B. Xu, *Mater. Lett.* **1994**, *21*, 285; c) K. S. Suslick, M. M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11960; d) S. J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8581; e) D. Farrell, S. A. Majetich, J. P. Wilcoxon, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11022; f) D. Farrell, Y. Cheng, R. W. McCallum, M. Sachan, S. A. Majetich, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13409.
- [169] a) F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **2004**, *303*, 821; b) D. Kim, J. Park, K. An, N.-K. Yang, J.-G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5812.
- [170] Y. Xiong, Y. Xie, Z. Li, R. Zhang, J. Yang, C. Wu, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 588.
- [171] a) J. P. Chen, K. M. Lee, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 5876; b) S. H. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325; c) D. P. Dinega, M. G. Bawendi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1788; d) Z. L. Wang, Z. R. Dai, S. H. Sun, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1944; e) V. F. Puentes, K. M. Krishnan, P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2187; f) V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115; g) C. B. Murray, S. H. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 47; h) V. F. Puentes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12874; i) I. Lisiecki, P. A. Albouy, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 712; j) V. F. Puentes, P. Gorostiza, D. M. Aruguete, N. G. Bastus, A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 263.
- [172] Y. Lu, X. Lu, B. T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1530.
- [173] a) 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; b) 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.
- [174] a) N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M. J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 565; b) G. J. Cheng, V. F. Puentes, T. Guo, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *293*, 430; c) T. O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 526.
- [175] a) D.-H. Chen, S.-H. Wu, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1354; b) Y. Hou, S. Gao, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1510; c) T. Bala, S. D. Bhame, P. A. Joy, B. L. V. Prasad, M. Sastry, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2941.
- [176] Y. Leng, Y. Wang, X. Li, T. Liu, S. Takahashhi, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4834.
- [177] a) W.-N. Wang, Y. Itoh, I. W. Lenggora, K. Okuyama, *Mater. Sci. Eng. B* **2004**, *111*, 69; b) Z. Liu, S. Li, Y. Yang, S. Peng, Z. Hu, Y. Qian, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 11.
- [178] a) Y. Wang, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2047; b) U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1907; c) Y. Wang, L. Cai, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 473; d) Y. Wang, M. Ibisate, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 471.
- [179] a) H. Yu, P. C. Gibbons, K. F. Kelton, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9198; b) D. V. Goia, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 451.
- [180] a) L. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London* **1879**, *29*, 71; b) S. Tomotika, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1935**, *150*, 322.
- [181] a) P. H. M. Elemans, J. M. H. Janssen, H. E. H. Meijer, *J. Rheol.* **1990**, *34*, 1311; b) J. C. Lepers, B. D. Favis, R. J. Tabar, *J. Polym. Sci. Part B* **1997**, *35*, 2271.
- [182] a) E. E. Foos, R. M. Stroud, A. D. Berry, A. W. Snow, J. P. Armistead, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7114; b) J. Fang, K. L. Stokes, W. L. Zhou, W. Wang, J. Lin, *Chem. Commun.* **2001**, 1872.
- [183] a) J. Wang, G. Cao, Y. Li, *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 1645; b) Y. Gao, H. Niu, C. Zeng, Q. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 141; c) J. Wang, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7552; d) L. Balan, R. Schneider, D. Billaud, Y. Fort, J. Ghanbaja, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 940; e) W. Z. Wang, B. Poudel, Y. Ma, Z. F. Ren, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25702.
- [184] M. Gutiérrez, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7656.
- [185] B. Zhou, T. Ren, J.-J. Zhu, *Int. J. Mod. Phys. B* **2005**, *19*, 2829.
- [186] a) Y. Wang, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1163; b) Y. Wang, X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8631; c) X.-M. Lin, H. Claus, U. Welp, I. S. Beloborodow, W.-K. Kwok, G. W. Crabtree, H. M. Jaeger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3548.
- [187] a) T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Geol, A. M. Viano, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Science* **1995**, *270*, 1791; b) J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, B. A. Korgel, *Science* **2000**, *287*, 1471.
- [188] a) K. Soulantica, A. Maisonnat, F. Senocq, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3071; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2983; b) Y. Zhang, H. Ago, J. Liu, M. Yumura, K. Uchida, S. Ohshima, S. Lijima, J. Zhu, X. Zhang, *J. Cryst. Growth* **2004**, *264*, 363; c) Y.-J. Hsu, S.-Y. Lu, Y.-F. Lin, *Small* **2006**, *2*, 268.
- [189] N. H. Chou, X. Ke, P. Schiffer, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8140.
- [190] Y. W. Wang, B. H. Hong, J. Y. Lee, J.-S. Kim, G. H. Kim, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16723.
- [191] a) B. Stegemann, C. Ritter, B. Kaiser, K. Rademann, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14292; b) B. Yang, Y. Wu, H. Hu, C. Li, X. Yang, Y. Qian, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *92*, 286.
- [192] a) J. Nittmann, H. E. Stanley, *Nature* **1986**, *321*, 663; b) E. Ben-Jacob, P. Garik, *Nature* **1990**, *343*, 523.
- [193] a) Y. Ding, S. Yamamuro, D. Farrell, S. A. Majetich, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 7411; b) N. H. Hai, N. M. Dempsey, D. Givord, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *262*, 353; c) C. Liu, T. Klemmra, N. Shuklaa, X. Wu, D. Weller, M. Tanaseb, D. Laughlin, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *266*, 96; d) S. Anders, M. F. Toney, T. Thomson, R. F. C. Farrow, J. U. Thiele, B. D. Terris, S. H. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 6299; e) S. H. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, B. D. Terris, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5419; f) X. W. Teng, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14559; g) T. Thomson, M. F. Toney, S. Raoux, S. L. Lee, S. H. Sun, C. B. Murray, B. D. Terris, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 1197; h) H. Zeng, S. Sun, R. L. Sandstrom, C. B. Murray, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *266*, 227; i) M. Chen, J. P. Liu, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8394; j) H. Zeng, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, S. Sun, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 187.
- [194] O. Gutfleisch, J. Lyubina, K.-H. Müller, L. Schultz, *Adv. Eng. Mater.* **2005**, *7*, 208.
- [195] a) B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. N. Hobo, S. K. Chinnasamy, K. Tohij, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, L350; b) L. E. M. Howard, H. L. Nguyen, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes, J. S. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10140.
- [196] a) C. Rottman, M. Wortis, *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 6274; b) C. Jayaprakash, W. F. Saam, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 3916.
- [197] J. Chen, J. M. McLellan, A. Siekkinen, Y. Xiong, Z.-Y. Li, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14776.

- [198] C.-K. Tsung, X. Kou, Q. Shi, J. Zhang, M. H. Yeung, J. Wang, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5352.
- [199] Y. Xia, N. J. Halas, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 338.
- [200] a) M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. D. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163; b) D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84*, 1; c) C. L. Haynes, A. D. McFarland, R. P. Van Duyne, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 338A.
- [201] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, S. Schultz, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 235402.
- [202] A. J. Haes, C. L. Haynes, A. D. McFarland, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, S. Zou, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 368.
- [203] R. Fuchs, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 1732.
- [204] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668.
- [205] M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Petrova, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia, G. V. Hartland, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1949.
- [206] J. M. McLellan, A. Siekkinen, J. Chen, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 122.
- [207] J. M. McLellan, Z.-Y. Li, A. Siekkinen, Y. Xia, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1013.
- [208] J. M. McLellan, Y. Xiong, M. Hu, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 230.
- [209] B. C. Gates, G. W. Huber, C. L. Marshall, P. N. Ross, J. Siirola, Y. Wang, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 429.
- [210] a) G. A. Somorjai, D. W. Blakely, *Nature* **1975**, *258*, 580; b) G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, Ithaca, **1981**.
- [211] G. C. Bond, *Platinum Met. Rev.* **1975**, *19*, 126.
- [212] C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, S. Sun, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3588.
- [213] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3411.
- [214] a) B. Bourlon, D. C. Glattli, B. Placais, J. M. Berroir, C. Milko, L. Forro, A. Bachtold, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 026804; b) B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1172.
- [215] a) D. Weller, A. Moser, *IEEE Trans. Magn.* **1999**, *35*, 4423; b) C. A. Ross, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, *31*, 203.
- [216] Y.-W. Jun, J.-W. Seo, J. Cheon, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 179.
- [217] D. Jales, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, CRC, Boca Raton, **1998**.
- [218] Y. Jun, J. Choi, J. Cheon, *Chem. Commun.* **2007**, 1203.
- [219] J.-I. Park, N.-J. Kang, Y. Jun, S. J. Oh, H. C. Ri, J. Cheon, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 543.
- [220] a) M. Aslam, R. Bhobe, N. Alem, S. Donthu, V. P. Dravid, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 074311; b) M. Darques, L. Piroux, A. Encinas, P. Bayle-Guillemaud, A. Popa, U. Ebels, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 072508; c) M. Darques, L. Piroux, A. Encinas, *IEEE Trans. Magn.* **2005**, *41*, 3415.
- [221] Y. Leng, Y. Zhang, T. Liu, M. Suzuki, Z. Li, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1797.
- [222] Siehe z.B.: a) G. M. Whitesides, B. A. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418; b) S. C. Glotzer, M. J. Solomon, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 557.
- [223] Siehe z.B.: a) L.-S. Li, J. Walda, L. Manna, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 557; b) S. Meuer, P. Oberle, P. Theato, W. Tremel, R. Zentel, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2073.
- [224] a) A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Science* **2006**, *312*, 420; b) Z. Chen, J. Moore, G. Radtke, H. Sirringhaus, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15702.
- [225] a) F. Li, S. A. Delo, A. Stein, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6786; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6666; b) S. Yang, L. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9330.
- [226] M. Rycenga, J. M. McLellan, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2416.
- [227] S. E. Skrabalak, B. Wiley, M. H. Kim, E. Formo, Y. Xia, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2077.
- [228] X. Wu, P. L. Redmond, H. Liu, Y. Chen, M. Steigerwald, L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9500.