

Hydrogele und Aerogele aus Edelmetallnanopartikeln**

Nadja C. Bigall, Anne-Kristin Herrmann, Maria Vogel, Marcus Rose, Paul Simon, Wilder Carrillo-Cabrera, Dirk Dorfs, Stefan Kaskel, Nikolai Gaponik und Alexander Eychmüller*

Aerogele sind filigrane anorganische Überstrukturen mit enorm hoher Porosität. Sie werden als außergewöhnliche Materialien betrachtet, für die sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, so zum Beispiel auf dem Gebiet der Katalyse, bietet.^[1] Bahnbrechende Arbeiten^[2] zur Aerogel-synthese stammen aus den frühen 1930er Jahren, und weitere Entwicklungen folgten in den späten 1960er Jahren.^[1,3] Attraktive katalytische, piezoelektrische und antiseptische Eigenschaften der Aerogele sowie ihre Temperaturbeständigkeit gehen auf die einzigartige Kombination der spezifischen Eigenschaften von Nanomaterialien und deren Verstärkung durch die Selbstanordnung in makroskopischen Strukturen zurück. Derzeit zählen Siliciumdioxid und andere Metall-oxide, sowie deren Mischungen, zu den am besten untersuchten Systemen, aus denen Aerogele als Überstrukturen hergestellt werden können. Neuere Entwicklungen ziehen die Aufmerksamkeit auf die Umsetzung von kolloidalen Quantenpunkten und Metallchalkogenidclustern zu Aerogelen und sogar lichtemittierenden Monolithen, deren Dichte 500-mal geringer ist als die der zugehörigen Festkörper. Hieraus ergeben sich immense Möglichkeiten auf den Gebieten der Halbleitertechnologie, Photokatalyse, optoelektronischen Bauteile und der Photonik, um nur einige zu nennen.^[4-13]

Etliche Methoden befassen sich mit der Modifizierung von oxidischen Aerogelen (Silicium-, Titan-, Aluminiumoxid usw.) mit Metallnanopartikeln (z. B. aus Platin), um die katalytischen Eigenschaften des Metalls^[14,15] auf die poröse

Struktur des Aerogels zu übertragen.^[1,16,17] Feinstrukturierte mesoporöse Anordnungen aus katalytisch aktiven Metallnanopartikeln wurden zudem durch den Einsatz von Templayen aus künstlichen Opalstrukturen^[18] oder Pilzen^[19] gewonnen. Es existieren vielfältige weitere Beispiele für Überstrukturen aus Metallnanopartikeln: mesoporöse Platin-Kohlenstoff-Verbundstoffe,^[20] über Dithiole verknüpfte Gold-Nanopartikel,^[21] kettenartige Nanostränge aus Palladium-Lipid-Nano-kügelchen,^[22] elektrokatalytisch aktive nanoporöse Platin-Aggregate,^[23] Schäume^[24] sowie hochgeordnete zwei- und dreidimensionale Überkristalle.^[25-29]

Indes wurde die Herstellung trägerfreier Metallaerogele bisher nicht beschrieben. Unlängst wurde über die Bildung hochporöser sphärischer Aggregate berichtet, die Durchmesser von mehreren hundert Nanometern aufweisen und in denen Nanoteilchen aus einem oder zwei verschiedenen Metallen über Dithiole verknüpft sind.^[30,31] Die durchschnittliche Dichte der hier vorgestellten Aerogele liegt zwei Größenordnung unter derjenigen von bereits in der Literatur beschriebenen Schäumen.^[32] Ihre primären Struktureinheiten weisen die Größe einzelner Nanopartikel auf (5–20 nm) und sind somit um eine Zehnerpotenz kleiner als die selbstanordnenden Überstrukturen.^[31] Zudem sind im vorliegenden Fall keine chemischen Vernetzer am Selbstanordnungsprozess beteiligt. Die Bildung solcher mesoporösen Metall- und Dimetallaerogele auf der Basis von Edelmetallnanopartikeln ist ein entscheidender Schritt auf dem Weg zu selbsttragenden Monolithen mit extrem großen katalytisch aktiven Oberflächen. Wegen der besonderen optischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln durch das Auftreten einer ausgeprägten Oberflächenplasmonresonanz ist zudem ein Einsatz entsprechender Aerogele aus Metallnanopartikeln auf dem Gebiet der Nanophotonik, beispielsweise als neuartige optische Sensoren oder hoch empfindliche Detektoren, denkbar.^[33]

Die Synthese von kolloidalen Metallnanopartikeln sowie die Einstellung ihrer Größe, Form und Zusammensetzung ist heutzutage ein umfassend entwickeltes Forschungsbereich.^[34-39] Für die Gelbildung werden zahlreiche Methoden zur langsamen Destabilisierung, die bereits zuvor bei Gelen auf Basis von Metallchalkogenidpartikeln Anwendung fanden,^[9,13] systematisch für wässrige kolloidale Lösungen von Gold-, Silber- und Platin-Nanopartikeln untersucht. Überkritische Trocknung^[2,40] der Hydrogele unter Verwendung von flüssigem CO₂ liefert letztendlich die Aerogele.

Wässrige kolloidale Nanopartikellösungen weisen in der Ausgangskonzentration nach der Synthese (Partikelkonzentration unterhalb von 10⁻⁸ M) eine hohe Stabilität auf. Um eine effiziente Gelbildung des Sols zu ermöglichen, initiiert man eine effektive Destabilisierung durch vielfaches Auf-

[*] A.-K. Herrmann, M. Vogel, Dr. N. Gaponik, Prof. Dr. A. Eychmüller
Physikalische Chemie/Elektrochemie, TU Dresden
01062 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-37164
E-Mail: Alexander.eychmueller@chemie.tu-dresden.de
Homepage: <http://www.chm.tu-dresden.de/pc2/index.shtml>

Dr. N. C. Bigall, Dr. D. Dorfs
Istituto Italiano di Tecnologia
via Morego 30, 16163 Genova (Italien)

M. Rose, Prof. Dr. S. Kaskel
Anorganische Chemie, TU Dresden

Dr. P. Simon, Dr. W. Carrillo-Cabrera
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden

[**] Für finanzielle Unterstützung sei der EU (NoE PHOREMOST) sowie der DFG (Projekt EY16/10-1) gedankt. Ellen Kern danken wir herzlich für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und ebenso Prof. Hannes Lichte für den Zugang zu den hochauflösenden Elektronenmikroskopen am Triebenberg-Laboratorium der TU Dresden.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Methoden, Experimente und weitere Charakterisierungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200902543> zu finden.

konzentrieren (siehe die Hintergrundinformationen). Die Gelbildung wird unter anderem durch die Zugabe von Ethanol oder Wasserstoffperoxid zu den konzentrierten Kolloiden erreicht.

In Abhängigkeit von Art und Menge des Destabilisierungsmittels sowie vom verwendeten Metallkolloid werden unterschiedliche Gelmorphologien erhalten. Abbildung 1 zeigt rasterelektronenmikroskopische (REM; A und B) und

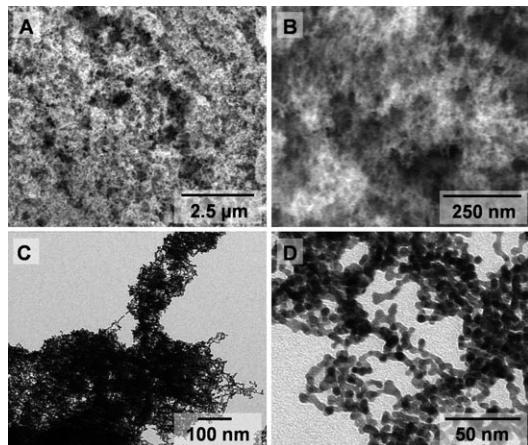


Abbildung 1. REM- (A und B) und TEM-Aufnahmen (C und D) eines Platin-Aerogels, das aus Lösung durch Zugabe von Ethanol hergestellt wurde. Die fraktale Morphologie des Gels ist über weite Bereiche der Probe hinweg homogen. Das Gel besteht aus Nanopartikeln von annähernd gleicher Größe wie im Ausgangssol.

transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen (C und D) eines Aerogels, das aus Platin-Nanopartikeln unter Verwendung von Ethanol als Destabilisierungsmittel hergestellt wurde. Das erhaltene feine Aerogel besteht aus Bausteinen in derselben Größenordnung wie die Ausgangspartikel (4–5 nm). Folglich scheint das Aerogel direkt aus den eingesetzten Nanopartikeln aufgebaut zu werden, ohne dass zuvor eine Agglomeration zu Sekundärstrukturen jeglicher Art stattfindet.

Im Fall von Gold resultiert die Zugabe von H_2O_2 in der Bildung von Gelstrukturen aus sekundären oder tertiären Partikeln (Abbildung SI 5 in den Hintergrundinformationen). Zudem kann die Morphologie durch die Menge an zugesetztem Peroxid kontrolliert werden. Jedoch übersteigen die erhaltenen Agglomerate deutlich die Größe der ursprünglichen Gold-Nanopartikel (3–6 nm).

Als weiteres Beispiel sei die Destabilisierung von Silber-Partikeln durch Wasserstoffperoxid genannt (Abbildung SI 6 in den Hintergrundinformationen). Das gebildete Aerogel setzt sich aus Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 50 nm zusammen, sodass auch hier offensichtlich eine Agglomeration zu Sekundärpartikeln der eigentlichen Gelbildung vorausgeht.

Obwohl die Synthesen von Aerogelen aus einem der Metalle Gold, Silber oder Platin grundsätzlich erfolgreich verliefen, wurden Schwankungen in der Reproduzierbarkeit beobachtet. Die Gründe hierfür liegen möglicherweise in

Konzentrationsunterschieden der kolloidalen Lösungen sowie in leichten Abweichungen der Umgebungsbedingungen während der verhältnismäßig langen Gelbildungsperioden von mehreren Wochen bis hin zu Monaten.

Deutliche Unterschiede zwischen mono- und dimetallischer Gelbildung zeigen sich nicht nur im Hinblick auf die mit Erfolg eingesetzten Destabilisierungsmittel und die Zeitspanne der Gelbildung, sondern auch bezüglich der mikroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Gele. Ausgehend von einer Mischung aus konzentrierten Gold- und Silber-Nanopartikellösungen konnten Gele hergestellt werden, wobei die Reproduzierbarkeit enorm verbessert war. Zudem wurden die Dauer des Prozesses deutlich verkürzt, das Volumen der Gele vergrößert und die Bildung von Strukturen aus Partikeln höherer Ordnung verhindert. Sowohl die Zugabe kleinerer Mengen an 30%-iger H_2O_2 als auch die Beimengung von Ethanol verursachten nach etwa 10 Tagen die Bildung schwarzer, voluminöser makroskopischer Gele. Zudem konnte auch ohne die Zugabe eines Destabilisierungsmittels die Bildung eines voluminösen Gels etwa 15 Tage nach dem Mischen konzentrierter Gold- und Silber-Nanopartikellösungen beobachtet werden.

Alle durch Mischen von Gold- und Silber-Nanopartikeln erhaltenen Gele zeigten keine charakteristische Farbe sondern waren schwarz. Abbildung 4 A ist eine Farbfotografie eines Gold-Silber-Hydrogels. Unmittelbar nach der Gelbildung kann eine leichte Färbung der überstehenden Lösung beobachtet werden. Nach einigen Tagen erscheint die wässrige Phase allerdings vollkommen farblos, was auf eine vollständige Assoziation der verbliebenen Nanopartikel zur Gelstruktur schließen lässt.

Wie die TEM-Aufnahmen in Abbildung 2 A belegen, kann die Morphologie durch eine Struktur aus Ketten beschrieben werden, die einen typischen Durchmesser zwischen 3 und 10 nm haben und zahlreiche Verzweigungspunkte aufweisen. Im Unterschied zu anderen Gele aus Nanopartikeln^[10] besteht die Struktur nicht aus einzelnen Nanopartikeln, sondern vielmehr aus Ketten von Partikeln. Hochauflöste TEM-Aufnahmen ausgewählter Bereiche (Abbildung 2 B und C) lassen die Polykristallinität des gebildeten Netzwerks erkennen. Aus dem Elektronenbeugungsbild des Hydrogels lassen sich die typischen Abstände von kubisch-flächenzentrierten Gold(Silber)-Kristallen bei 2.37 Å (111), 2.05 Å (200), 1.47 Å (220) und 1.23 Å (311) (Abbildung 2 A, rechts) entnehmen. (Die kristallographischen Parameter von Gold und Silber sind einander sehr ähnlich, sodass die beiden Materialien kristallographisch nicht unterschieden werden können.) Das Gel ist hochvernetzt und besteht aus gebogenen Nanodrähten mit Durchmessern von 7 bis 11 nm. Der vergrößerte Ausschnitt bezieht sich auf den umrahmten Bereich an der Spitze (Abbildung 2 A, links) und zeigt eine Biegung mit einem spitzen Öffnungswinkel von ca. 60°. Die Nanodrähte bestehen aus lateral verbundenen einzelnen und kristallinen Nanopartikeln unterschiedlicher Größe. Diese Untereinheiten (Nanopunkte) sind einkristallin. In Abbildung 2 B rechts sind ein einzelner vergrößerter Nanopunkt und das zugehörige Bild der schnellen Fourier-Transformation (FFT) in [112]-Richtung von regulärem kubischen Gold oder Silber dargestellt.

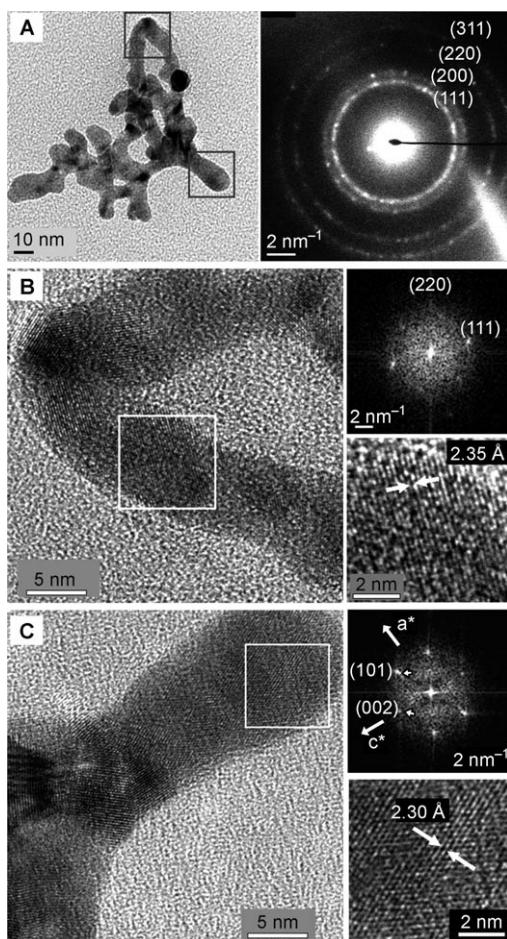


Abbildung 2. A) Links: TEM-Überblicksdarstellung eines Gold-Silber-Hydrogels nach der Trocknung aus Methanol auf einem TEM-Probenträgernetzchen; rechts: Elektronenbeugung zeigt typische Gitterebenen von Gold (Silber). B) Links: Die HR-TEM-Aufnahme des eingerahmten Gebiets in (A, links) zeigt einen Knick von 60° ; rechts: vergrößerte Darstellung eines der kondensierten Punkte, gekennzeichnet durch den weißen Rahmen, sowie das zugehörige FFT-Bild ([112]-Zone). C) Links: „Nanofinger“ ($\varnothing \approx 12$ nm) aus dem gekennzeichneten Gebiet in (A, links). Die hochauflöste Aufnahme (rechts unten) und die entsprechende FFT-Darstellung (rechts oben; [010]-Zone) weisen auf das Vorliegen von hexagonalem Silber hin. Diese Probe wurde ohne Zugabe eines Destabilisierungsmittels synthetisiert.

Einige Nanodrähte bilden freie Enden, wie zum Beispiel der „Nanofinger“ in Abbildung 2C. Das FFT- und das zugehörige HR-TEM-Bild auf der rechten Seite von Abbildung 2C deuten auf die [010]-Richtung eines einkristallinen Silber-Nanopartikels mit hexagonaler Kristallsymmetrie hin (analog zu der von Novgorodova et al.^[41] beschriebenen; nach heutigem Stand ist keine hcp-Konfiguration von Gold bekannt.) Die Gitterabstände weisen auf eine verlängerte a -Achse (3.00 Å statt 2.93 Å) ebenso wie auf eine verlängerte c -Achse (4.94 Å statt 4.79 Å) hin. Dieser Unterschied zu den exakten Daten (z. B. aus Röntgenbeugungsexperimenten) liegt innerhalb des experimentellen Kalibrierungsfehlers der TEM-Anlage. Mit diesen Angaben kann der Abstand von 2.30 Å als (101) und der Abstand 2.47 Å als (002) zugeordnet werden. Dennoch sind die gefundenen Abstände zu klein, als

dass sie einer Variante von Silberoxid oder Silberhydroxid zugerechnet werden könnten. Das reguläre kubische Gitter wird innerhalb der vernetzten Region beobachtet und wird Gold zugewiesen, wohingegen die Enden (oder fingerartigen Strukturen) der Aggregate auf hexagonales Silber zurückzuführen sind.

Die Gelbildung erweist sich unter analogen Bedingungen als reproduzierbar. Die Gelbildungsdauer variiert leicht zwischen den einzelnen Nanopartikelansätzen, ist jedoch innerhalb einer Charge stets konstant.

Die Hydrogele können mithilfe von überkritischen Methoden getrocknet werden, wobei die makroskopische Größe der Gele erhalten bleibt. REM-Aufnahmen des Aerogels sind in Abbildung 3 dargestellt. Auch hier wird die feine Struktur

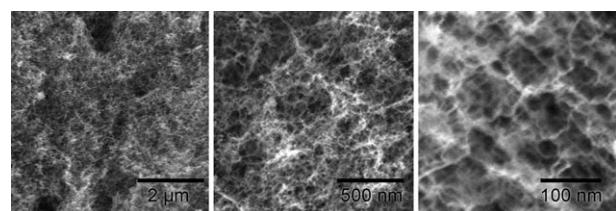


Abbildung 3. REM-Aufnahme eines Gold-Silber-Aerogels in unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Probe wurde aus Lösung durch Destabilisieren mit H_2O_2 hergestellt.

aus Drähten mit einer Dicke von wenigen Nanometern und zahlreichen Verzweigungen deutlich sichtbar. Ortsaufgelöste Messungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX; Abbildung 4C) verdeutlichen die gleichmäßige Verteilung von Gold und Silber über die gesamte Struktur. Das Atomverhältnis von Gold und Silber liegt bei nahezu eins (0.43:0.57). Fotografien eines Stückes schwarzen Gold-Silber-Hydrogels und -Aerogels sind in Abbildung 4A und B gezeigt. Das Aerogel hat einen Durchmesser von 3 bis 4 mm,

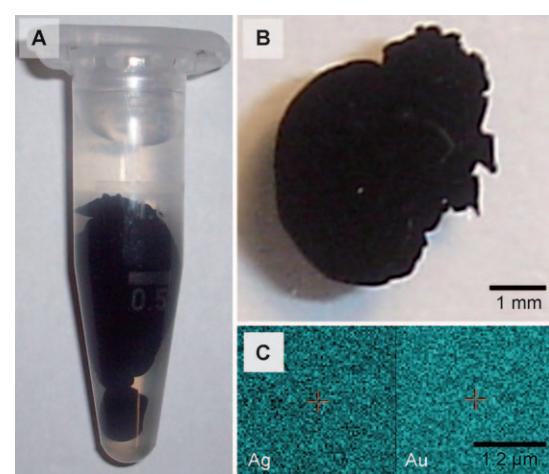


Abbildung 4. Fotografien eines Gold-Silber-Hydrogels (A) und eines Stücks des zugehörigen Aerogels (B); die ortsaufgelöste EDX-Darstellung des Aerogels (C) zeigt die gleichmäßige Verteilung von Gold und Silber. Diese Probe wurde aus Lösung durch Destabilisieren mit H_2O_2 synthetisiert.

und seine durchschnittliche Dichte beträgt etwa 0.016 g cm^{-3} , was ungefähr einem Tausendstel der durchschnittlichen Festkörperdichte von Gold und Silber entspricht. Diese Tatsache unterstreicht die einzigartigen physikalischen Eigenschaften der neuen Materialklasse.

Gleichermaßen können Dimetallaerogele aus Mischungen kolloidaler Lösungen von Silber- und Platin-Nanopartikeln hergestellt werden. Auch in diesem Fall bedarf es keines zusätzlichen Destabilisierungsmittels zur Bildung von Hydrogenen in der kolloidalen Lösung, die etwa 15 Tage nach dem Mischen der Ausgangslösungen einsetzt. Hierbei weisen die getrockneten Aerogele eine Morphologie auf, die vermuten lässt, dass die Gele ohne vorangehende Legierungsbildung oder Bildung von Sekundärpartikeln direkt aus den Ausgangsnanokristallen entstehen (siehe die REM- und TEM-Aufnahmen in Abbildung 5).

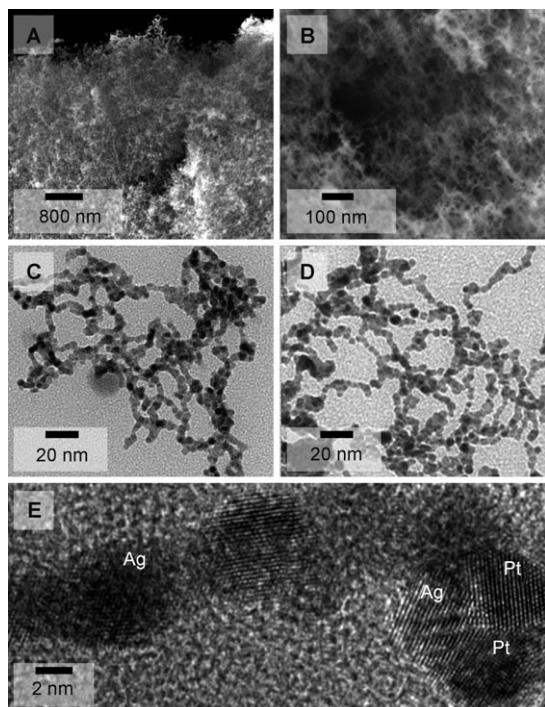


Abbildung 5. REM-Aufnahmen eines Platin-Silber-Aerogels mit unterschiedlicher Vergrößerung (A und B), sowie TEM-Darstellungen eines Platin-Silber-Hydrogels (C) und -Aerogels (D). Die HR-TEM-Aufnahme eines Pt-Ag-Nanodrahts (E) zeigt einzelne Silber- und Platin-Nanopunkte (Durchmesser ca. 3–6 nm). Die gemessenen Gitterabstände für die gekennzeichneten Partikel betragen $d_{(111)_{\text{Ag}}} = 2.36 \text{ \AA}$ und $d_{(111)_{\text{Pt}}} = 2.22 \text{ \AA}$. Die Probe wurde ohne Zugabe eines Destabilisierungsmittels erhalten.

Da Platin deutlich kleinere Zellparameter als Silber aufweist, ist eine Unterscheidung zwischen beiden Elementen anhand von HR-TEM für Partikel in derselben Aufnahme möglich. Beispielsweise liegt der (111)-Gitterabstand für Platin bei 2.26 \AA , für Silber hingegen bei 2.36 \AA .^[42] In Abbildung 5 E wurden so zwei Platin-Partikel und zwei Silber-Partikel identifiziert.

Des Weiteren wurde die Verteilung von Silber und Platin in einem kleinen Stück des getrockneten Hydrogels mit EDX

analysiert (siehe die Hintergrundinformationen). Trotz kleinerer Schwankungen in der lateralen Verteilung der Elemente liefern die Bilder den Beweis, dass die Verteilung von Silber und Platin über weite Strecken als nahezu homogen angesehen werden kann.

Stickstoffsorptionsmessungen und deren Auswertung unter Verwendung der BET-Theorie für Ag-Au- und Ag-Pt-Aerogele nach einer Aktivierung bei 50°C offenbaren sehr große Oberflächen von 48 bzw. $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dies ist konsistent mit der geschätzten Oberfläche von ca. $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, die unter Annahme eines Netzwerks aus langen Drähten mit einem Durchmesser von 7 nm und einer durchschnittlichen Dichte von 15 g cm^{-3} ermittelt wird. Im Fall von Au-Ag-Aerogelen entspricht dies einer molaren Oberfläche von $7.2 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Zum Vergleich: Typische Siliciumoxid-Aerogele weisen molare Oberflächen von 30×10^3 bis maximal $10^5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ auf. Die Oberfläche der Metallaerogele könnte vollständig als aktive Fläche beispielsweise für Katalyseprozesse zur Verfügung stehen, da diese Strukturen kein Trägermaterial enthalten, sondern nahezu vollständig aus den katalytisch wirksamen Materialien Silber, Gold oder Platin bestehen. Der direkte Kontakt zwischen den Nanopartikeln und die daraus resultierende Netzstruktur bewirken die beobachtete Leitfähigkeit der makroskopischen Aerogelstücke. Der gemessene Widerstand für ein Au-Ag-Aerogel mit einem Durchmesser von 2 bis 3 mm liegt in der Größenordnung von 10 – $100 \text{ k}\Omega$.

Der Mechanismus der beschriebenen Gelbildung muss noch entschlüsselt werden, doch möglicherweise kann Silber die entscheidende Rolle des vernetzenden Metalls zugeschrieben werden, da es bisher nicht gelungen ist, Dimetallaerogele aus einer Mischung von Gold- und Platin-Sol herzustellen.

Eingegangen am 13. Mai 2009,
veränderte Fassung am 10. August 2009
Online veröffentlicht am 13. November 2009

Stichwörter: Aerogele · Dimetallnanostrukturen · Hydrogеле · Metallnanopartikel

- [1] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22.
- [2] S. S. Kistler, *Nature* **1931**, *127*, 741.
- [3] H. D. Gesser, P. C. Goswami, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 765.
- [4] S. L. Brock, I. U. Arachchige, K. K. Kalebaila, *Comments Inorg. Chem.* **2006**, *27*, 103.
- [5] S. Bag, I. U. Arachchige, M. G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3628.
- [6] S. Bag, P. N. Trikalitis, P. J. Chupas, G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Science* **2007**, *317*, 490.
- [7] S. Bag, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8366.
- [8] J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 397.
- [9] I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 801.
- [10] I. U. Arachchige, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7964.
- [11] A. Eychmüller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4917; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4839.
- [12] I. U. Arachchige, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1840.
- [13] N. Gaponik, A. Wolf, R. Marx, V. Lesnyak, K. Schilling, A. Eychmüller, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4257.

- [14] C. T. Campbell, *Science* **2004**, *306*, 234.
- [15] Y. Jiang, Q. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 716.
- [16] G. M. Pajonk, *Catal. Today* **1997**, *35*, 319.
- [17] A. Vallribera, E. Molins, *Nanopart. Catal.* **2008**, *161*.
- [18] L. Lu, R. Copek, A. Kornowski, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5997.
- [19] N. C. Bigall, M. Reitzig, W. Naumann, P. Simon, K.-H. van Pee, A. Eychmüller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7994; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7876.
- [20] S. C. Warren, L. C. Messina, L. S. Slaughter, M. Kamperman, Q. Zhou, S. M. Gruner, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *Science* **2008**, *320*, 1748.
- [21] Y. Joseph, B. Guse, G. Nelles, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1670.
- [22] Y. Zhou, M. Kogiso, T. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2456.
- [23] B. Viswanath, S. Patra, N. Munichandraiah, N. Ravishankar, *Langmuir* **2009**, *25*, 3115.
- [24] J. Banhart, *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 559.
- [25] A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Science* **2006**, *312*, 420.
- [26] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, *439*, 55.
- [27] C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Nature* **1998**, *396*, 444.
- [28] E. Rabani, D. R. Reichman, P. L. Geissler, L. E. Brus, *Nature* **2003**, *426*, 271.
- [29] H. Fan, K. Yang, D. M. Boye, T. Sigmon, K. J. Malloy, H. Xu, G. P. Lopez, C. J. Brinker, *Science* **2004**, *304*, 567.
- [30] R. Klajn, K. J. M. Bishop, M. Fialkowski, M. Paszewski, C. J. Campbell, T. P. Gray, B. A. Grzybowski, *Science* **2007**, *316*, 261.
- [31] R. Klajn, T. P. Gray, P. J. Wesson, B. D. Myers, V. P. Dravid, S. K. Smoukov, B. A. Grzybowski, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2763.
- [32] J. Schroers, C. Veazey, W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 370.
- [33] Y. W. C. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin, *Science* **2002**, *297*, 1536.
- [34] Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176.
- [35] K. R. Brown, D. G. Walter, M. J. Natan, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 306.
- [36] G. Frens, *Nature Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20.
- [37] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55.
- [38] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924.
- [39] N. C. Bigall, T. Härtling, M. Klose, P. Simon, L. M. Eng, A. Eychmüller, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4588.
- [40] P. H. Tewari, A. J. Hunt, K. D. Lofftus, *Mater. Lett.* **1985**, *3*, 363.
- [41] M. I. Novgorodova, A. I. Gorshkov, A. V. Mokhov, *Zap. Vses. Mineral. O-va.* **1979**, *108*, 552.
- [42] H. E. Swanson, E. Tatge, *Natl. Bur. Stand. Circ.* **1953**, *539*, 95.