

Nanopartikuläre Funktionsmaterialien

Helmut Goesmann und Claus Feldmann*

Stichwörter:

Chemische Synthese ·
Funktionsmaterialien ·
Nanopartikel ·
Nanotechnologie

Professor Martin Jansen
zum 65. Geburtstag gewidmet



Nanopartikuläre Funktionsmaterialien bieten vielfältige Perspektiven für die fortschreitende Miniaturisierung und die zunehmende Komplexität der technischen Entwicklung. Ebenso tragen Nanopartikel maßgeblich zum ressourcenschonenden Einsatz von Stoffen bei. Neben diesen naheliegenden Aspekten beruht die Bedeutung der Nanopartikel jedoch auf ihren grundsätzlich neuartigen Eigenschaften und Funktionen. Diese reichen von photonischen Kristallen und effizienten Leuchtstoffen, Einzelpartikeln und Dünnschichten für elektronische Speicher und Schaltelemente, magnetischen Flüssigkeiten und hochselektiven Katalysatoren, vielfältigen Möglichkeiten zur Veredlung von Oberflächen, neuartigen Materialien und Konzepten zur Energieumwandlung und -speicherung, Kontrastmitteln für die molekularbiologische und medizinische Diagnostik bis hin zu grundsätzlich neuartigen Materialformen und -strukturen wie Nanocontainern und Superkristallen. Die Realisierung hochwertiger Nanopartikel erfordert dabei bereits während der Materialsynthese die Berücksichtigung vieler Einflussgrößen, die Partikelkern, Partikeloberflächen, kolloidale Eigenschaften und Partikelabscheidung betreffen. Eine sinnvolle Eigenschaftscharakterisierung und -bewertung bedingt dabei die Einbindung vielfältiger Kompetenzen aus unterschiedlichsten Fachgebieten. Dieses Umfeld macht insgesamt Anspruch als auch Reiz für den „Nanowissenschaftler“ aus.

1. Einführung

Bereits die Zahl der jährlichen Publikationen zu Nanopartikeln (NPs) macht deutlich, dass das zugrundeliegende Themengebiet einerseits erhebliche Bedeutung und andererseits bereits eine gewisse Reife erlangt hat. Erstmals in Erscheinung tritt der Begriff „Nanopartikel“ (im Englischen zunächst als „small particles“ bezeichnet) in den 1980er Jahren.^[1] Bereits nach wenigen Jahren steigt die Zahl der Publikationen rasant (1990: ≈ 20, 1995: ≈ 300, 2000: ≈ 2100).^[2] Insgesamt entspricht diese Entwicklung epidemi schem Wachstum,^[3] das inzwischen eine erste Sättigung auf sehr hohem Niveau erfährt (2008: ≈ 16000 Publikationen).^[2] Ein ähnliches Wachstum ist mit gewisser Zeitverzögerung für die Marktvolumina industrieller Produkte oder die Summen öffentlicher Fördergelder zu beobachten. Insgesamt also ein hochaktuelles und überaus aktives Forschungsgebiet, an das zum Teil euphorische Erwartungen geknüpft werden.

Bei aller Erwartung an eines der „Modethemen“ der Wissenschaft stellt sich die Frage, wo Nanopartikel als ein Teilaспект der „Nanowissenschaften“ bzw. der „Nanotechnologie“ derzeit stehen und welcher Wert hiermit für die moderne Gesellschaft aktuell und zukünftig geschaffen wird. Aus dem weiten Feld von Nanowissenschaften und Nanotechnologie greift dieser Aufsatz nanopartikuläre Funktionsmaterialien heraus und fasst die wesentlichen Forschungsaktivitäten der letzten Jahre zusammen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den besonderen Eigenschaften und Funktionen der NPs sowie deren Bedeutung für Wissenschaft und Technik, welche an ausgewählten Beispielen

veranschaulicht und bewertet wird. Zunächst werden wir den Begriff „Nanopartikel“ eingrenzen und einige grundsätzliche Betrachtungen über ihre historische Entwicklung, allgemeine Synthesekonzepte und besondere Eigenschaften erörtern. Nachfolgend werden die Eigenschaften und Funktionen nanopartikulärer Funktionsmaterialien im Detail diskutiert und im Sinne der Übersichtlichkeit in optische, elektronische/elektrische, magnetische und katalytische Eigenschaften untergliedert. Weiterhin wird die wirtschaftlich hochrelevante Veredlung von Werkstoffen und Werkstoffoberflächen sowie das visionäre Feld von Nanocontainern, molekularen Partikeln und partikulären Kristallen vorgestellt.

Insgesamt sind die nachfolgend diskutierten Materialien und ihre Eigenschaften so breit gefächert wie die Nanowissenschaften selbst. Die ausgeprägte Interdisziplinarität – mit Beiträgen aus der Chemie, Physik, Biologie, den Materialwissenschaften bis hin zu den Ingenieurwissenschaften oder der Medizin – ist vielleicht insgesamt eines der hervorste chendsten Merkmale gegenüber vielen klassischen Fachrichtungen und für die Entwicklung nanotechnologischer Pro

Aus dem Inhalt

1. Einführung	1403
2. Was sind Nanopartikel?	1404
3. Farbe, Reflexion und Lumineszenz	1408
4. Einzelpartikel und Partikelensembles in der Elektronik	1414
5. Superparamagnetismus und magnetische Kontrastmittel	1418
6. Nanopartikel in der heterogenen Katalyse	1420
7. Veredlung von Werkstoffen und Werkstoffoberflächen	1423
8. Nanocontainer, molekulare Partikel und partikuläre Kristalle	1426
9. Quo vadis Nanopartikel?	1428

dukte von essentieller Bedeutung. Die thematische Breite macht eine klare Eingrenzung dieser Arbeit unabdingbar. Die chemische Synthese als Zugang zu hochwertigen NPs werden wir daher nur insoweit berücksichtigen wie sie den Grundstein für Qualität und Ausprägung der gewünschten Materialeigenschaften legt. Im Hinblick auf konkrete Synthesekonzepte kann zudem auf eine Reihe aktueller Über-sichten verwiesen werden.^[4] Dem Titel der Arbeit folgend werden zudem Nanostäbe und -röhren^[5] sowie organische NPs und organisch-anorganische Komposite^[6] nur in Einzelfällen diskutiert. Auch hier sei auf aktuelle Übersichtsarbeiten verwiesen. Schließlich liegt selbst zu den nachfolgend vorgestellten Themengebieten eine so große Vielzahl an Originalarbeiten vor, dass auch hier eine Eingrenzung auf grundsätzliche Aspekte und aktuelle „Highlights“ unabdingbar ist.

2. Was sind Nanopartikel?

Dieses einleitende Kapitel dient der Heranführung an das Themengebiet und soll auch dem Nichtfachmann einen grundsätzlichen Zugang ermöglichen. Zunächst werden wir den Begriff „Nano“ einordnen und einige Meilensteine der historischen Entwicklung, wichtige Synthesekonzepte und die besonderen Eigenschaften der NPs vorstellen.

2.1. Allgemeine Einordnung

Der Begriff „Nano“ leitet sich vom griechischen „Nanos“ für „Zwerg“ ab. Dies wie die Einordnung auf der metrischen Skala ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) machen deutlich, dass es sich um für das menschliche Auge nicht erkennbar kleine, jenseits unseres normalen Betrachtungshorizonts liegende Abmessungen handelt. Eine Annäherung ausgehend von bekanntem Terrain mag den Zugang zur „Nanowelt“ erleichtern (Abbildung 1). Die Durchmesser von Haaren, Zellen (z.B. roten Blutkörperchen), Bakterien (z.B. *Escherichia coli*), Viren (z.B. HI-Virus) oder von Molekülen (z.B. Hämoglobin, Buckminster-Fulleren C_{60}) können hier als Wegmarken dienen. Als NPs werden auf dieser Längenskala typischerweise solche bezeichnet, die laterale Abmessungen unterhalb von 100 nm aufweisen. Diese Einordnung birgt den Keim des

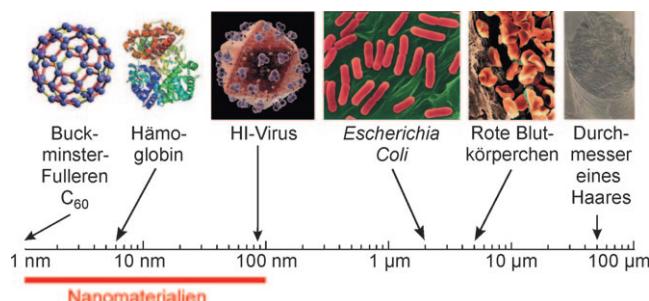
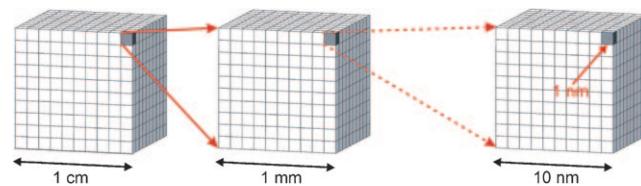


Abbildung 1. Längenskala zur Einordnung von NPs.

Willkürlichen, ist in der wissenschaftlichen Literatur aber weitgehend etabliert und deckt zudem den Bereich, in dem spezifische Materialeigenschaften größenabhängig werden und sich von denjenigen des dreidimensional-unendlichen Festkörpers unterscheiden, gut ab.

Für NPs kennzeichnend ist neben ihrer geringen Größe die exorbitante Oberfläche. Ein einfaches Gedankenexperiment dient auch hier der Veranschaulichung (Abbildung 2).



Kantenlänge d. Würfel	Zahl d. Würfel	Volumen d. Würfel	Oberfläche d. Würfel
1 cm	1	1 cm^3	0.0006 m^2
1 mm	10^3	1 cm^3	0.006 m^2
1 µm	10^{12}	1 cm^3	6 m^2
1 nm	10^{21}	1 cm^3	6000 m^2

Abbildung 2. Oberfläche von NPs – ein einfaches Modell.

Ein Würfel mit 1 cm Kantenlänge – in etwa die Größe eines Zuckerwürfels – wird stufenweise in Würfel mit 1 nm Kantenlänge zerteilt. Während das Volumen in Summe identisch bleibt, nehmen die Zahl der Einzelwürfel sowie deren Gesamtoberfläche drastisch zu. Die Oberfläche der 10^{21} „Nanowürfel“ entspricht schließlich mit 6000 m^2 etwa der Fläche



Helmut Goesmann legte sein erstes Staats-examen in Chemie und Physik 1982 an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster ab. Danach wechselte er an die Universität Karlsruhe, wo er 1985 in der Arbeitsgruppe von Dieter Fenske promovierte. Es folgten ein Wechsel an die Universität Frankfurt und 1989 die Rückkehr an die Universität Karlsruhe. Seit 2004 ist er als Akademischer Oberrat in der Gruppe um Claus Feldmann tätig und befasst sich hier mit Themen der Festkörperchemie und der modernen Funktionsmaterialien.



Claus Feldmann studierte Chemie an der Universität Bonn (Diplom 1991), wo er 1994 bei Martin Jansen in anorganischer Festkörperchemie promovierte. Nach einem Postdoktorat bei Hans-Georg von Schnerring am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, wechselte er in die Industrie (Philips Research Laboratories). Hier war er im Bereich der Leuchtstoffforschung tätig und habilitierte parallel an der RWTH Aachen über Nanomaterialien. 2003 wurde er auf den Lehrstuhl I für Anorganische Chemie an die Universität Karlsruhe berufen. Zu seinen Forschungsinteressen gehören die Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von Festkörpern und Nanomaterialien.

eines Fußballfeldes ($\approx 7000 \text{ m}^2$) – entstanden aus einem einzigen Zuckerwürfel! Im Vergleich zum dreidimensional-unendlichen Festkörper (treffend ausgedrückt durch das Englische „Bulk“) ist bei NPs daher zu erwarten, dass die physikalisch-chemischen Eigenschaften deutlich von der Oberfläche beeinflusst, wenn nicht sogar dominiert werden. Nichtabgesättigte Bindungs- und freie Koordinationsstellen werden im Vergleich zum hochgeordneten kristallinen Festkörper eine gewichtige Rolle spielen.

Die zunehmende Zahl an schwächer gebundenen Oberflächenatomen schlägt sich unmittelbar in der Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften nieder. Ein prominentes Beispiel ist hier die mit zunehmender Zahl an Oberflächenatomen einhergehende Abnahme des Schmelzpunkts. Dieses Verhalten wurde in den 1950er und 1960er Jahren für Zinn^[7] durch Takagi und Wronski erstmals experimentell beobachtet und ist insbesondere für Gold-NPs^[8] gut dokumentiert (Abbildung 3). Als weiteres Beispiel kann die mit abnehmendem Partikeldurchmesser drastisch zunehmende chemische Reaktivität der NPs gelten, wie sie für pyrophores Eisen wohlbekannt ist.^[9]

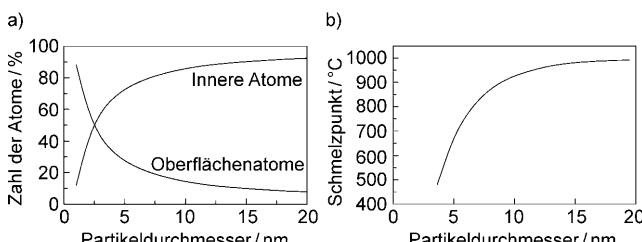


Abbildung 3. a) Zahl an Oberflächenatomen bzw. inneren Atomen in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von Gold-NPs sowie b) Korrelation zwischen Partikeldurchmesser und Schmelzpunkt (modifizierte Wiedergabe von Lit. [8b]).

2.2. Nanopartikel im Rückblick

Tatsächlich reichen die historischen Wurzeln der NPs weit über den Zeitraum der aktuellen, intensiven wissenschaftlichen Untersuchung zurück. Dies trifft sowohl auf die gezielte Herstellung als auch auf die Anwendung von NPs zu. Einige anschauliche Beispiele, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, mögen dies belegen. So war das Färben von Glas durch frisch gefällte Goldsole bereits in der Spätantike bekannt.^[10] Typisch sind insbesondere rot-violette Färbungen, aber auch purpurfarbene und weinrote Variationen, die seit dem 18. Jahrhundert breite Verwendung in Glas- und Porzellanmanufakturen finden (Abbildung 4). Die überraschende Farbvielfalt geht auf kolloidale Goldpartikel mit typischen Durchmessern von 1–50 nm und die Korrelation der Partikelgröße mit der für die Farbe ursächlichen Plasmonenresonanz zurück.^[11] Die optische Absorption als physikalische Eigenschaft der Gold-NPs ist somit größenabhängig und unterscheidet sich vom Bulk – ein Befund, der heute als größenabhängiger Quanteneffekt (quantum-size effect) bezeichnet wird.^[12] Stellvertretend für die gezielte Synthese und Eigenschaftsbeschreibung solcher Gold-NPs stehen Cassius

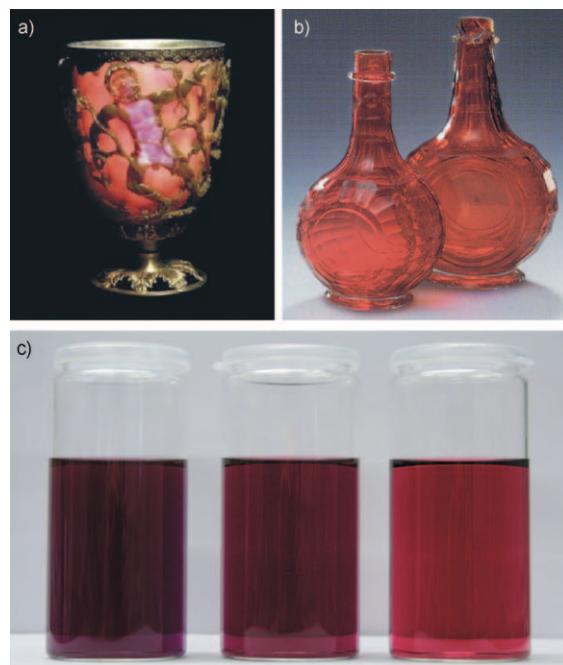


Abbildung 4. a) Spätrömischer Lycurgus-Becher, b) barocke Rubin-gläser und c) kolloidale Au-NPs (modifizierte Wiedergabe von (a) und (b) aus Lit. [19]).

und Faraday.^[13] Die durch Reduktion von Alkalimetallchloroauraten(III) mit Zinn(II)-chlorid zugänglichen farbigen Gold-NPs, die noch heute als „Cassius’scher Goldpurpur“ bezeichnet werden, machen zudem deutlich, dass der Zugang zu NPs prinzipiell sehr einfach sein kann.^[14] Faraday schließlich erkannte den Zusammenhang zwischen Farbe und Partikelgröße (Abbildung 4).^[15] Heute werden Gold-NPs industriell hergestellt und nach wie vor zur Färbung von Glas, aber auch als Biomarker (vgl. Abschnitt 3.1) oder Katalysator (vgl. Abschnitt 6.1) verwendet.

Sonnenmilch als UV-Schutz stellt ein weiteres Einsatzfeld für NPs dar, dem seit langem wirtschaftliche Bedeutung zu kommt.^[16] Die in Sonnenmilch enthaltenen TiO₂- bzw. ZnO-NPs (Durchmesser 30–80 nm) können als einfaches Beispiel für die optische Transparenz nanopartikulärer Dünnschichten dienen, wenn die Größe der NPs den Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts (380–780 nm) deutlich unterschreitet.^[17] Während Sonnenmilch in dicker Schicht durch diffuse Mehrfachstreuung an den NPs milchig-weiß erscheint, ist eine dünne Schicht auf der Haut transparent und für das menschliche Auge nicht mehr erkennbar. Diese optische Transparenz kann generell umso leichter erreicht werden, je kleiner die jeweiligen Partikeldurchmesser sind (Abbildung 5). Als drittes Anwendungsgebiet für NP sei schließlich die heterogene Katalyse genannt.^[18] Da die katalysierte Reaktion ausschließlich auf der Oberfläche abläuft, korreliert die verfügbare Katalysatoroberfläche unmittelbar mit dem Stoffumsatz. Insbesondere im Falle von Edelmetallen liegt zudem der Kostenvorteil der NPs auf der Hand. Rückblickend stellt die heterogene Katalyse insgesamt eines der ersten Beispiele für eine maßgebliche industrielle Relevanz von NPs dar.^[18a]

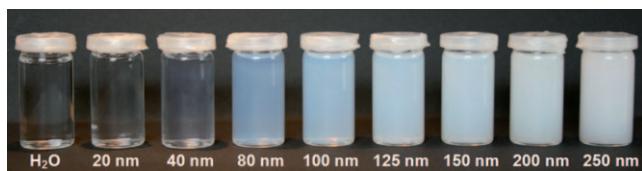


Abbildung 5. Suspensionen mit SiO₂-NPs unterschiedlicher Größe und partielle Blautönung durch Rayleigh-Streuung (modifizierte Wiedergabe von Lit. [20]).

Die aufgeführten Beispiele machen deutlich, dass NPs schon sehr früh – zum Teil in Unkenntnis der Größenverhältnisse und ihrer Bedeutung – wirtschaftlich-technische Bedeutung fanden. Die wissenschaftlichen Grundlagen zur systematischen Untersuchung und Beschreibung der NPs wurden jedoch erst mit der Kolloidchemie im beginnenden 20. Jahrhundert gelegt. Stellvertretend seien hier Michael Faraday, Thomas Graham, Marian Smoluchowsky, Richard Zsigmondy sowie Wilhelm und Wolfgang Ostwald als wichtige Wegbereiter genannt.^[21] Viele der von ihnen entwickelten Konzepte können unmittelbar auf NPs übertragen werden. Bezogen auf die Größenskala lassen sich NPs fraglos als Vertreter besonders kleiner Kolloide auffassen. Andererseits erfordern NPs jedoch Synthesestrategien und weisen Eigenschaften auf, die über die klassische Kolloidchemie deutlich hinausgehen. Als weiterer Meilenstein ist die Entwicklung wirkungsvoller analytischer Methoden zu nennen, die eine Betrachtung und gezielte Untersuchung von NPs überhaupt erst ermöglichen. Von herausragender Bedeutung sind dabei elektronenmikroskopische und kraftfeldmikroskopische Techniken.^[22] Hiervon ausgehend sind heute sowohl Manipulatoren auf der Nanometerskala, analytische In-situ-Techniken als auch dreidimensional-holographische Darstellungsmethoden verfügbar.^[23]

Zur Einordnung moderner NPs muss bei allem wissenschaftlichen Fortschritt jedoch auch festgestellt werden, dass der Grad an Strukturierung, Komplexität und Funktionalität, wie er in der Natur auftritt, bislang unerreicht ist. Dies gilt offensichtlich für jedes Lebewesen und jede einzelne Zelle. Vergleichsweise einfach strukturierte Opale und hochkomplexe SiO₂-Gerüststrukturen von Kieselalgen machen aber deutlich, dass die Natur auch im Bereich anorganischer Nanostrukturen ein gutes Vorbild ist (Abbildung 6). Allerdings verfügt die Natur über eine wesentliche Einflussgröße im

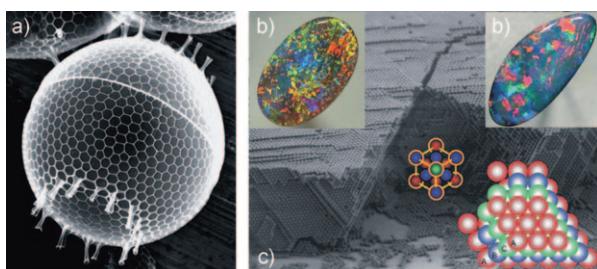


Abbildung 6. Anorganische Nanostrukturen in der Natur: a) SiO₂-Gerüst von Kieselalgen und b,c) natürliche Opale: Photos (b) und elektronenmikroskopische Aufnahme (c) (modifizierte Wiedergabe von Lit. [24]).

Überfluss, die Wissenschaftlern nur begrenzt zur Verfügung steht: Zeit.

2.3. Besondere Eigenschaften von Nanopartikeln

Unter den Eigenschaften der NPs sind naturgemäß diejenigen von besonderem Interesse, die sich vom Bulk unterscheiden. Andernfalls bliebe die Bedeutung der NPs auf Aspekte der Material- und Kostenersparnis bzw. der Miniaturisierung beschränkt, die gleichwohl wirtschaftlich von größter Bedeutung sind. Qualitativ lassen sich die Unterschiede zwischen NPs und Bulk drei Untergruppen zuordnen:

- 1) Oberflächenabhängige Partikeleigenschaften: Hier handelt es sich um Eigenschaften, die prinzipiell auch das Bulkmaterial zeigt, die aber im Hinblick auf das Oberfläche-Volumen-Verhältnis erst bei NPs maßgeblich hervortreten. Typische Beispiele sind der schon diskutierte höhere Stoffumsatz nanopartikulärer Katalysatoren (vgl. Abschnitt 6.1), die höhere chemische Reaktivität der NPs (z. B. pyrophores Eisen),^[9] schmutzabweisende Oberflächen (z. B. Lotus-Effekt, Abschnitt 7.1), die Oberflächenleitfähigkeit nanopartikulärer Oxide (z. B. Grätzel-Zelle, Abschnitt 4.3) sowie generell viele Dünnschichtanwendungen (z. B. Dünnschichtkondensatoren, Abbildung 7; Abschnitte 4.2, 4.3 und 7.1).

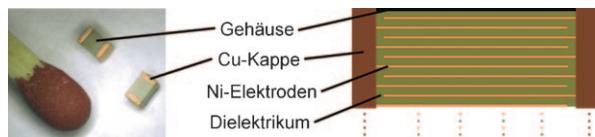


Abbildung 7. Photo und schematischer Aufbau von Dünnschichtkondensatoren, die alternierend aus je 200 Elektroden (z. B. Ni) und 200 dielektrischen Schichten (z. B. BaTiO₃) aufgebaut sind.

- 2) Größenabhängige Partikeleigenschaften: Viele Eigenschaften von NPs stehen in direktem Zusammenhang mit ihren geringen Abmessungen. Hier sind optisch transparente Schichten (z. B. Farbpigmente, Dünnschichtelektroden, Beschichtungen; vgl. Abschnitte 3.1, 4.2, 4.3 und 7.1), Interferenzeffekte (z. B. Bragg-Stapel, photonische Kristalle; Abschnitt 3.2), superparamagnetische NPs (Abschnitt 5.1) sowie molekularbiologische und medizinische Anwendungen zu nennen (Abbildung 8; Abschnitte 3.1, 3.3 und 5.2).
- 3) Größenabhängige Quanteneffekte: Wird die elektronische Struktur von NPs unmittelbar von deren Größe beeinflusst, spricht man von großenabhängigen Quanteneffekten. Diese beruhen auf dem Übergang vom Atom bzw. Molekül mit definierten Energieniveaus zu den dispersen Bändern kollektiver Atomverbände und letztlich des Bulks. Prominente Beispiele sind einerseits die schon diskutierte Verschiebung der Plasmonenresonanz von Gold-NPs (vgl. Abschnitte 2.2 und 3.1) und andererseits die großenabhängige Farbe und Lumineszenz von Halbleiterquantenpunkten (Abbildung 9; Abschnitt 3.3).^[26]



Abbildung 8. Nachweis eines Lymphdrüsenkarzinoms durch optische Bildgebung mit NIR-Quantenpunkten (modifizierte Wiedergabe von Lit. [25]).

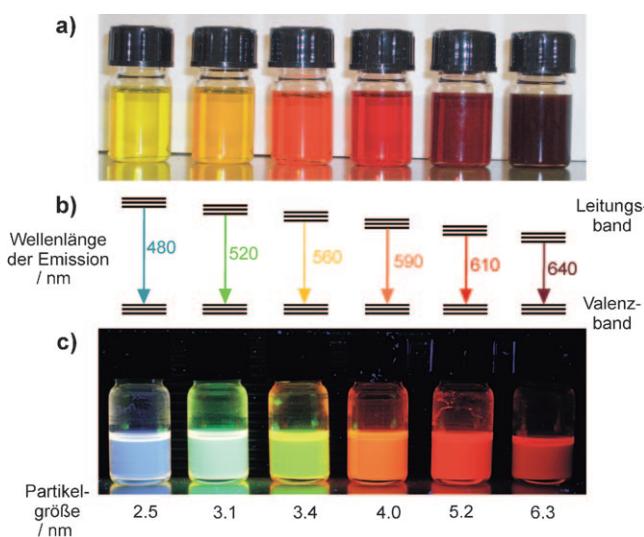


Abbildung 9. CdSe-Halbleiterquantenpunkte als nanoskalige Leuchttstoffe: a) Körperfarbe von Suspensionen in Toluol im sichtbaren Licht; b) schematischer Verlauf von Bandabstand und Emissionsfarbe in Abhängigkeit von der Partikelgröße; c) Lichtemission von Suspensionen in Toluol bei Anregung mit UV-Licht.

2.4. Konzepte zur Synthese von Nanopartikeln

Als Zugang zu NPs stehen unterschiedlichste Synthesemethoden zur Verfügung, die prinzipiell in drei Gruppen unterteilt werden können: 1) Mahlverfahren (Nass- und Trockenmahlen, reaktives Mahlen u.a.);^[27] 2) Gasphasenmethoden (chemische Gasphasenabscheidung (CVD), Laserablationsabscheidung (LAD), Sputtertechniken u.a.);^[28] 3) Flüssigphasensynthesen (Forced Hydrolysis, Hydrothermalsynthese, Sol-Gel-Prozess, Mikroemulsionsmethode u.a.).^[4,29] Neben der Partikelgröße selbst sind im Hinblick auf hochwertige NPs weitere Aspekte zu berücksichtigen. Hierzu zählen eine möglichst monodisperse Größenverteilung, eine wirkungsvolle Unterdrückung von Agglomerationsprozessen und eine gezielte Kontrolle der Oberflächenfunktionalisierung. Weiterhin schränken die Randbedingungen konkreter Substanzzusammensetzungen sowie die Anforderungen konkreter Materialeigenschaften die potentiell in Frage kommenden Synthesemethoden ein.

Allgemein ist bei Verwendung von Mahlprozessen mit einer breiten Größenverteilung, einer merklichen Agglomeration sowie mit Verunreinigungen durch Mahlkörperabrieb zu rechnen. Sehr kleine Partikel ($\varnothing < 50 \text{ nm}$) sind generell nur eingeschränkt zugänglich. Technisch sind Mahlverfahren dennoch von höchster Bedeutung, da sie einen kostengünstigen Zugang auch zu großen Substanzmengen erlauben. Gasphasenmethoden werden typischerweise als kontinuierliche Prozesse eingesetzt, die kristalline NPs mit weitgehend unbeladenen Oberflächen liefern. Letzteres kann aufgrund der hohen Synthesetemperaturen ($> 500^\circ\text{C}$) jedoch die Bildung harter Aggregate, die sich nicht ohne weiteres in Primärpartikel auftrennen lassen, zur Folge haben. Die Bildung komplexer multinärer Phasenzusammensetzungen kann zudem durch Entmischungsprozesse bei hohen Temperaturen erschwert oder sogar ausgeschlossen sein. Da Gasphasenreaktionen zumeist der thermodynamischen Kontrolle unterliegen, gelingt auch die Herstellung von unter Synthesebedingungen metastabilen Verbindungen nur eingeschränkt.

Bei Flüssigphasensynthesen lassen sich Partikelgröße und Agglomerationsverhalten in der Regel wirkungsvoll kontrollieren. Die reaktiven Oberflächen können dabei unmittelbar nach der Keimbildung mit funktionalisierten organischen Molekülen als Stabilisatoren abgesättigt werden. Typischerweise handelt es sich hierbei um langketige Alkylverbindungen, Tenside oder Polymere.^[30] Mithilfe derartiger Stabilisatoren ist inzwischen eine Formkontrolle für NPs möglich, die von der einfachen Kugelform über linsen- oder stäbchenförmige Morphologien bis hin zu nanopartikulären Tetraedern, Oktaedern, Würfeln oder sternartigen Formen vielfältige Variationen erlaubt.^[4b,31] Der Einsatz hochmolekularer organischer Stabilisatoren kann sich jedoch nachteilig auswirken, wenn diese Eigenschaften und Funktion der NPs nach erfolgreicher Synthese in unerwünschter Weise beeinflussen. So kann die Quantenausbeute von Leuchttstoff-NPs (vgl. Abschnitt 3.3), die Leitfähigkeit von Dünnschichtelektroden (Abschnitte 4.2 und 4.3) oder die katalytische Aktivität von NPs (Abschnitte 6.1 und 6.2) durch ungeeignete Oberflächenfunktionalisierung erheblich herabgesetzt werden. Ein thermisches Ausbrennen organischer Stabilisatoren ist möglich, erfordert aber Temperaturen über 500°C und hat in aller Regel die Bildung von Agglomeraten, die bei geeigneter Krafteinwirkung noch in Primärpartikel trennbar sind oder sogar von physikalisch nicht mehr separierbaren Aggregaten zur Folge.

Aufgrund der guten Zugänglichkeit vieler NPs unterschiedlichster Zusammensetzung und der großen Variationsbreite hinsichtlich Größe, Form, Oberflächenfunktionalisierung und Materialeigenschaften gehen die meisten der nachfolgend vorgestellten nanopartikulären Funktionsmaterialien aus Flüssigphasenmethoden hervor. Dieser Bedeutung entsprechend gehen wir auf einige Randbedingungen detaillierter ein, wobei viele Aspekte prinzipiell auch auf Gasphasensynthesen übertragbar sind. Da aktuelle Übersichtsarbeiten zu Flüssigphasensynthesen von NPs vorliegen,^[4,29] werden hier eher grundsätzliche Aspekte diskutiert. Ausgehend von einer homogenen Flüssigphase kann die Synthese qualitativ hochwertiger NPs, d.h. mit definiertem Durchmesser, nahezu monodisperser Größenverteilung und geringem Agglo-

tionsgrad, generell auf zwei maßgebliche Randbedingungen eingegrenzt werden: 1) Eine gezielte Steuerung von Keimbildung und Keimwachstum; 2) eine wirkungsvolle Unterdrückung von Agglomerationsprozessen.

Dem Modell von La Mer und Dinegar folgend handelt es sich bei der Keimbildung um einen endothermen Prozess (Abbildung 10).^[32] Das Aufspalten von Bindungen in den

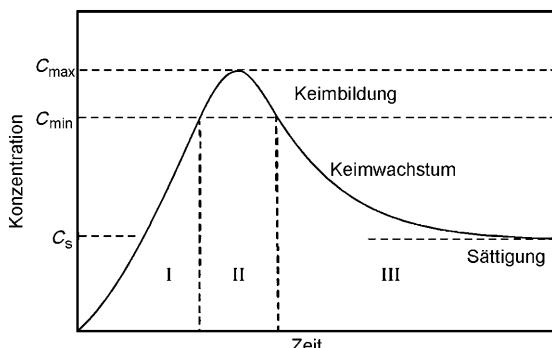


Abbildung 10. Modell von LaMer und Dinegar zur Beschreibung von Keimbildung und Keimwachstum (modifizierte Wiedergabe von Lit. [32]).

Ausgangsverbindungen, die Entfernung von Solvathüllen und die Überwindungen der Oberflächenspannung des Lösungsmittels kosten Energie. Keimwachstum und Ostwald-Reifung sind hingegen exotherme Prozesse, die die Bildungsenthalpie des Festkörpers (z.B. Gitterenergie) freisetzen.^[33] Energetisch ist die Bildung unendlich ausgedehnter Festkörper gegenüber NPs mit ihren großen Oberflächen, nichtabgesättigten Bindungs- und freien Koordinationsstellen daher immer begünstigt.^[34] Auch die Agglomeration der NPs ist im Sinne der Minimierung der Oberflächen und der Absättigung von Bindungs- und Koordinationsstellen energetisch begünstigt (Abbildung 11).

Grundsätzlich ist die Synthese von NPs nicht schwierig, insbesondere wenn der resultierende Festkörper schwerlöslich ist. Jeder Absolvent eines qualitativ- oder quantitativ-chemischen Praktikums wird sich einer Fällungsreaktion erinnern, deren Produkt durch jeden Filter hindurch läuft (z.B.

CdS, AgBr). Wenn auch an dieser Stelle unerwünscht, handelt es sich dennoch mit einiger Wahrscheinlichkeit um NPs.^[35] An dieser Stelle setzt das Methodenspektrum des „Nanowissenschaftlers“ ein, um Reaktionen und Gleichgewichte im gewünschten Sinne zu steuern (Abbildung 11). Um ein frühzeitiges Umschlagen von Keimbildung in Keimwachstum zu unterbinden, ist die Zuführung einer gewissen Aktivierungsenergie (z.B. durch Reaktionsführung bei erhöhter Temperatur) hilfreich. Sinnvoll ist es zudem, eine hohe Übersättigung in homogener Phase aufzubauen und diese möglichst unmittelbar und ausschließlich durch Keimbildung wieder abzubauen. Die Heißenjektionsmethode – eine von Bawendi et al. entwickelte Standardsynthese zur Herstellung von Quantenpunkten (vgl. Abschnitt 3.3) – zeigt eindrucksvoll das Potential dieser Strategie (Abbildung 11).^[36] Schließlich sollten die Partikeloberflächen unmittelbar nach der Keimbildung durch elektrostatische und/oder sterische Stabilisierung abgesättigt und die NPs so vor weiterem Wachstum bzw. vor Agglomeration geschützt werden (Abbildung 11).^[37] Eine elektrostatische Stabilisierung kann dabei durch gezielte Adsorption von Ionen (H^+ , OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , $RCOO^-$, RSO_3^- , R_N^+ u.a.) auf der Partikeloberfläche erreicht werden. Eine sterische Stabilisierung erfolgt durch Adsorption langkettiger, organischer Moleküle (z.B. Oleylamin, Ölsäure, Trioctylphosphin, Trioctylphosphinoxid). Beide Optionen stellen Standardmethoden der Kolloidchemie dar.^[30] Schließlich können Keimwachstum und Agglomeration auch durch vollständige Trennung der Reaktionsräume kontrolliert werden. Dies ist prinzipiell durch starkes Verdünnen, aber auch durch stetes Entfernen der bereits gebildeten NPs möglich (z.B. in mikrofluidischen Durchflussapparaturen).^[38]

3. Farbe, Reflexion und Lumineszenz

Die Übersicht der nanopartikulären Funktionsmaterialien beginnen wir mit den optischen Eigenschaften, da die Breite der Materialien und Eigenschaften hier besonders eindrucksvoll veranschaulicht werden kann. Sie reichen von absorptiven Farbpigmenten über reflektierende Bragg-Stapel und photonische Kristalle bis zu Leuchtstoffen und lumineszierenden Biomarkern.

3.1. Transparente Farbpigmente

Die prinzipielle Bedeutung nanopartikulärer Farbpigmente zu Färbezwecken liegt auf der Hand. Ein einfacher Ersatz konventioneller Bulkpigmente durch Nanomaterialien kommt jedoch hier wie in vielen anderen Fällen allein wegen der höheren Herstellungskosten zumeist nicht in Frage. Relevant sind NPs dann, wenn ihre Verwendung Optionen bietet, die über den Bulk hinausgehen. Im Falle klassischer Farbpigmente ist dies die optische Transparenz partikulärer Dünnschichten.^[39] So sind Substrate (z.B. Glas, Kunststoff) nach Einbettung von oder Beschichtung mit Pigment-NPs gefärbt, aber dennoch optisch transparent (vgl. Abschnitte 2.2, 4.2 und 7.1). Dabei bleiben die Vorteile anorganischer

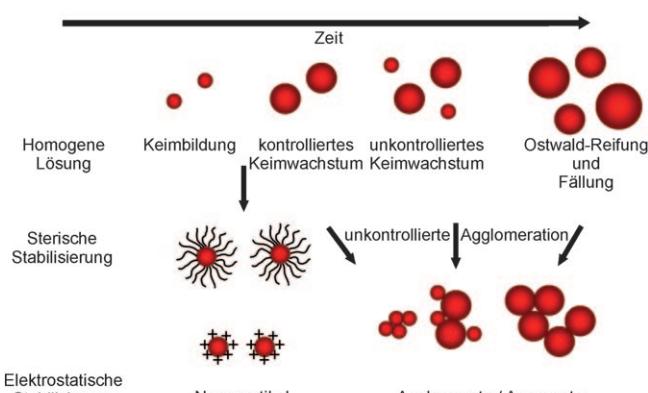


Abbildung 11. Übersicht über das Wachstumsverhalten und die Stabilisierung von NPs.

Pigmente gegenüber organischen Farbstoffen, nämlich ihre Temperatur- und UV-Stabilität, erhalten.^[39] Nanoskalige Pigmentpartikel sind demzufolge insbesondere für Fahrzeuglackierungen, als Farbfilter in Bildschirmen, zur Färbung von Kunststoffen, aber auch in der Kosmetik von Bedeutung.^[40] Hierzu zählen auch UV-absorbierende NP wie ZnO oder TiO₂ in Kunststoffen oder in Sonnenmilch, die als nicht farbige Materialien an anderer Stelle diskutiert werden (vgl. Abschnitte 2.2, 7.1 und 7.2).^[16]

Im Hinblick auf die Materialeigenschaften der Pigment-NPs erfordert ihre Materialkristallinität besondere Beachtung. Alle Arten an Festkörperdefekten (d.h. Fehlstellen, Verunreinigungen, Einschlüsse, Domänen-, Korn- oder Phasengrenzen, nichtkristalline Bereiche) haben unmittelbaren Einfluss auf Elektronenanregungs- und Elektronentransferprozesse und beeinträchtigen Materialeigenschaften wie Farbe, Lumineszenz (vgl. Abschnitt 3.3) oder elektrische Leitfähigkeit (Abschnitt 4.2) gegenüber dem Bulk. Als konkretes Beispiel eignet sich das als Thenards Blau bekannte CoAl₂O₄. Liegen nichtkristalline Bereiche, Nebenphasen wie Co(OH)₂ oder Al(OH)₃ oder innere Oberflächen in Form von Korngrenzen vor, geht dies mit geringfügigen Änderungen der Bindungslängen und -winkel einher. Unterscheiden sich letztere aber vom kristallinen Bulk, beeinflusst dies die energetische Aufspaltung der d-Orbitale des Co²⁺-Ions, welche wiederum ursächlich für die Farbe ist.^[41] Als Resultat weist CoAl₂O₄ nicht mehr das charakteristische brillante Blau auf, sondern bekommt einen rötlich- oder grünlich-blauen Farbton. Da die Materialkristallinität allgemein von der Synthesetemperatur abhängt, erfordern insbesondere Flüssigphasensynthesen mit Synthesetemperaturen < 300 °C besondere Maßnahmen. Nichtkristalline NPs können im übrigen selbst bei den hohen Temperaturen der Gasphasensynthesen (> 500 °C) entstehen, wenn z.B. die Verweilzeit in der heißen Reaktorzone sehr kurz ist.^[28] Über Flüssigphasensynthesen sind hochkristalline Farbpigmente über Polyol-vermittelte Synthese, durch Hydrothermalsynthese und nachfolgende Abtrennung der ligandenstabilisierten NPs mittels Phasentransfer oder durch Zersetzung von Einkomponentenvorstufen (single-source precursors) zugänglich (Abbildung 12).^[42]

Als Farbpigmente interessant sind auch Metall-NPs, deren Plasmonenresonanz in den sichtbaren Spektralbereich fällt (vgl. Abschnitt 2.2).^[13] Im Hinblick auf die chemisch-physikalische Stabilität kommen hier insbesondere Gold und Silber in Frage. Bei präziser Kontrolle von Partikelgröße,

Morphologie und Oberflächenfunktionalisierung können Farbtöne im gesamten sichtbaren Spektralbereich erreicht werden (Abbildung 4).^[43] Besonders elegant ist dabei ein von Yin et al. beschriebener Weg, in dem zunächst Ag-NPs durch einfache Reduktion von AgNO₃ mit NaBH₄ in wässriger Phase hergestellt werden. Durch UV-Bestrahlung kann die Morphologie dieser NPs und damit auch ihre Farbe nachfolgend gezielt modifiziert werden (Abbildung 13).^[44]

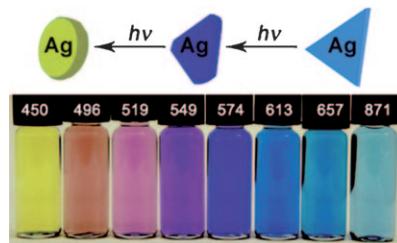


Abbildung 13. Silber-NPs können durch UV-Bestrahlung in Form und Farbe gezielt modifiziert werden (modifizierte Wiedergabe von Lit. [44]).

Erhebliche Bedeutung haben Gold- und Silber-NPs inzwischen in der Biosensorik gefunden, da diese durch resonante Förster- oder Fluoreszenzenergietransfer (FRET) die Emission von Molekülen, die auf der Partikeloberfläche adsorbiert sind, erheblich verstärken können. Durch Anregung der Plasmonenresonanz fungieren die Metallpartikel hierbei quasi als „Nanoantennen“. Die resultierende Photolumineszenz kann über Fluoreszenzspektroskopie oder oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS, surface-enhanced Raman scattering) mit einer Empfindlichkeit bis hin zu Einzelphotonen nachgewiesen werden.^[45] Derartige plasmonische Nanosensoren bieten inzwischen herausragende Perspektiven für die Molekularbiologie und ermöglichen den Nachweis von Zuckern, Peptiden, Enzymen, DNA, Hormonen und Tumormarkern, aber auch von Viren und Zellen.^[46] Selbst die intrazelluläre Genregulation konnte mithilfe oligonukleotidfunktionalisierter Gold-NPs unmittelbar beobachtet werden.^[47] Insgesamt gewinnt die molekularbiologische Verwendung plasmonischer NPs erheblich an Breite und die damit mögliche Diagnostik an Komplexität. Ein anderes Anwendungsbeispiel beschreiben Russell et al. mit dem immunologischen Nachweis von Nicotinmetaboliten in latenten Fingerabdrücken (Abbildung 14).^[48] Dieser Ansatz lässt eine einfache Prüfung auf Drogenmissbrauch oder den Umgang mit Explosivstoffen erwarten. Ras et al. beschreiben in einer aktuellen Arbeit solvatochrome Effekte von Silber-NPs, die zur Unterscheidung von Lösungsmitteln wie Wasser oder Methanol bzw. zur Identifikation von Lösungsmittelgemischen genutzt werden können.^[49] Ausgehend von den Erfolgen mit Einzelpartikeln lässt die Anordnung plasmonischer NPs in Form von Superkristallen vielfältige Optionen für die molekulare Diagnostik und die Optoelektronik erwarten (vgl. Abschnitte 3.2, 4.1 und 8.3).^[50] Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, dass Gold- und Silber-NPs neben ihren plasmonischen Eigenschaften in der Medizin auch als Röntgenkontrastmittel Verwendung finden können.^[51]



Abbildung 12. Nanopartikuläre Farbpigmente in Cyclohexan (0.1 g in 20 mL) und als Pulver: a) α -Fe₂O₃, b) Fe₃O₄, c) CoFe₂O₄, d) ZnCo₂O₄, e) Cr₂O₃, f) BaCrO₄, g) PbCrO₄ (modifizierte Wiedergabe von Lit.[42c]).

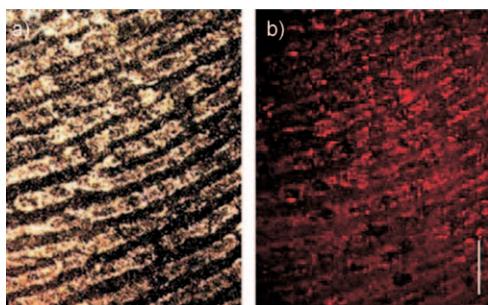


Abbildung 14. Detektion des Nicotinmetaboliten Benzoylecgonin in latenten Fingerabdrücken: a) Weißlicht- und b) Fluoreszenzaufnahme nach Inkubation von Anti-Benzoylegonin-Antikörper-funktionalisierten NPs (Au oder $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sowie sekundären Antikörpern mit roter Fluoreszenz (modifizierte Wiedergabe von Lit. [48]).

3.2. Bragg-Stapel und photonische Kristalle

Neben einer Farbgebung durch Lichtabsorption können Farbeffekte auch durch konstruktive Interferenz an NPs entstehen. Hier haben kolloidale Partikel in Form von Bragg-Stapeln einige Aufmerksamkeit erhalten.^[52] Werden NPs mit unterschiedlichen Brechungsindizes – z. B. TiO_2 ($n = 2,5$) und SiO_2 ($n = 1,5$) – alternierend mit definierter Schichtdicke aufeinander abgeschieden, weisen die resultierenden Distributed-Bragg-Reflektoren (DBR) durch konstruktive Interferenz eine intensive „strukturbasierte“ Farbe auf. Die Wellenlänge erster Ordnung (λ_{\max}) in Reflexion hängt dabei von der Differenz der Brechungsindizes (n_A, n_B) der verwendeten Materialien (A, B) und der jeweiligen Schichtdicke (d_A, d_B) ab und kann gemäß der Bragg'schen Beziehung [Gl. (1)] ermittelt werden.^[53]

$$\lambda_{\max} = 2(n_A d_A + n_B d_B) \quad (1)$$

Da die relevanten Schichtdicken unter 100 nm liegen, sind zu deren Herstellung – typischerweise durch Schleuderbeschichtung – NPs erforderlich. Von besonderem Reiz ist dabei, dass mit Bragg-Stapeln unterschiedliche Farben mit Materialien erzeugt werden können, die selbst farblos sind (Abbildung 15).^[54] Die Farbe kann zudem durch Adsorption von Molekülen auf der Oberfläche der porösen, nanopartikulären Matrix verändert werden, wenn diese Adsorption mit

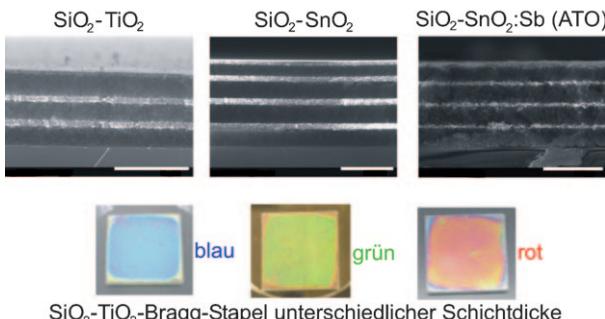


Abbildung 15. Strukturelle Farbe von Bragg-Stapeln mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Schichtdicke; Skalenbalken 1 μm . (modifizierte Wiedergabe von Lit. [54]).

einer Änderung der Brechungsindizes oder der Schichtdicke einhergeht.^[55] Auf diese Weise können beispielsweise neuartige Gas- oder Biosensoren realisiert werden. Weiterführende Arbeiten von Ozin et al. haben gezeigt, dass die Farbe von Bragg-Stapeln ebenfalls durch mechanischen Druck oder durch Anlegen elektrischer Felder verändert werden kann.^[56] Hier reichen die Anwendungsmöglichkeiten von Drucksensoren (z. B. zur Erfassung von Fingerabdrücken) bis zu elektrochromen Displays. Bei Einlagerung organischer Fluoreszenzfarbstoffe (z. B. Rhodamin) in Bragg-Stapeln kann schließlich nach gepulster Anregung stimulierte Emission beobachtet werden.^[57] Die Emissionswellenlänge des resultierenden eindimensionalen Lasers kann dabei durch Variation der Schichtdicke bzw. der Art der verwendeten Materialien in weiten Bereichen durchgestimmt werden.

Neben schichtartigen Bragg-Stapeln gelingt die Modulation der optischen Dichte auch in drei Raumrichtungen. Aristotyp ist hier der Opal mit der von Sanders erstmals beschriebenen dreidimensional-periodischen Anordnung monodisperser SiO_2 -Partikel im Sinne dichtester Kugelpackungen (vgl. Abschnitt 2.2, Abbildung 5).^[58] Die Brechung des Lichtes an der SiO_2 -Luft- bzw. SiO_2 -Wasser-Phasengrenze (natürliche Opale können große Mengen Wasser enthalten, das zwischen den SiO_2 -Partikeln eingelagert ist) führt auch hier durch Interferenz zu strukturellen Farben, die von der Wellenlänge des Lichtes, dem Durchmesser der SiO_2 -Partikel und dem Betrachtungswinkel abhängen. In Natropalen sind zwar einzelne Domänen mit Durchmessern von einigen 100 μm hochgeordnet, gegenüber anderen Domänen jedoch leicht verkippt, was sich als facettenartiges Farbbild zu erkennen gibt (Abbildung 6).^[24,59] Dem Bauprinzip der Opale folgend zielt die Materialsynthese auf eine kontrollierte „Kristallisation“ monodisperser NPs mit hohem Brechungsindex zu so genannten photonischen Kristallen, die als Lichtwellenleiter, optische Speicher, schwellenlose Laser oder für die optische Datenverarbeitung hochrelevant sind.^[60] Ähnlich zur elektronischen Bandlücke der Halbleiter beobachtet man hier eine optische Bandlücke, d. h. elektromagnetische Wellen, die in einem bestimmten Wellenlängenbereich in den photonischen Kristall nicht eindringen können. Technisch interessant sind photonische Kristalle insbesondere, wenn eine vollständige optische Bandlücke (d. h. 100 % Reflexion) vorliegt, wofür ein Brechungsindexunterschied > 2.8 erforderlich ist (z. B. $n(\text{TiO}_2)$: 2.9; $n(\text{InP})$: 3.4; vgl. $n(\text{SiO}_2)$: 1.5).^[61] Für die moderne Optoelektronik sollte die optische Bandlücke darüber hinaus im sichtbaren Spektralbereich liegen, was periodisch angeordnete NPs mit Durchmessern < 350 nm erfordert.

Der Zugang zu hochgeordneten photonischen Kristallen kann in einem Bottom-Up-Ansatz durch gezielte Selbstanorganisation einzelner NPs erfolgen. Dies setzt neben möglichst monodispersen NPs eine geeignete Oberflächenfunktionalisierung sowie ein kontrolliertes, möglichst langsames Entfernen des Dispersionsmediums voraus. Die Schwierigkeit ist dabei, ein dreidimensional-perfektes Wachstum der photonischen Kristalle bis zu einer Größe von einigen Millimetern zu erreichen.^[62] Bereits einzelne Baufehler würden eine Störung der Periodizität hervorrufen und wären als Streuzentren sogar mit dem Auge erkennbar.

Photonische Kristalle wurden durch Bottom-Up-Methoden zwar bereits realisiert, ihre Reproduzierbarkeit und Größe ist für optoelektronische Anwendungen bislang aber nur bedingt tauglich. Erwähnt sei an dieser Stelle, dass alternativ auch Top-Down-Ansätze als Zugang zu photonischen Kristallen bekannt sind. Eine zweidimensionale Modulation der optischen Dichte wurde hier erstmals durch mechanisches Bohren oder chemisches Ätzen in Siliciumscheiben erzeugt. Diese nach ihrem Entdecker „Yablonovite“^[63] genannten Strukturen zeigen eine partielle Bandlücke im Mikrowellen- bzw. Radiowellenbereich.^[64] Durch holographische Lithographie bzw. direktes Laserschreiben als Top-Down-Methode konnten Wegener et al. inzwischen photoempfindliche Polymermatrices mit Abmessungen von einigen Millimetern und dreidimensionaler Strukturierung auf der Nanometerskala selektiv härten.^[65] Die nach dem Herauslösen nichtgehärteter Anteile vorliegenden Template können dann mit nahezu beliebigen anorganischen Materialien ausgefüllt werden. Nach vollständiger Entfernung des Templaats (z.B. durch thermisches Ausbrennen) sind die bislang hochwertigsten photonischen Kristalle zugänglich. Zur Modifizierung der optischen Eigenschaften können schließlich sogar kontrolliert Defekte in die Matrix eingebaut werden, die technisch ein wellenlängenspezifisches Auslesen optischer Daten ermöglichen würden.^[66] Neben photonischen Kristallen bestehend aus Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante sind über Top-Down-Methoden dreidimensional-periodische Anordnungen auch mit Metall-NPs oder magnetischen NPs realisiert worden; diese werden als Metamaterialien bezeichnet.^[67]

Auch wenn sich der Zugang zu „kristallisierten“ NP-Anordnungen derzeit über Top-Down-Methoden als besonders erfolgreich herausstellt, bietet die Selbstorganisation kolloidaler NPs über Bottom-Up-Ansätze dennoch faszinierende Möglichkeiten, die wir in Abschnitt 8.3 unter den Begriffen „partikuläre Kristalle“ bzw. „Superkristalle“ wieder aufgreifen werden.

3.3. Leuchtstoffe und lumineszierende Biomarker

Neben Absorption und Reflexion als optischen Eigenschaften können NPs schließlich Lumineszenz zeigen. Nanopartikuläre Leuchtstoffe sind prinzipiell wiederum für alle Anwendungsgebiete klassischer Bulkleuchtstoffe interessant (d.h. Fluoreszenzlampen, Leuchtdioden, emissive Displays, Tomographen, Bildplattendetektoren).^[68] Wie im Falle der Pigment-NPs gewinnen auch Leuchtstoff-NPs technisch erst an Relevanz, wenn sie gegenüber den Bulkmaterialien einen entscheidenden Vorteil bieten (vgl. Abschnitt 3.1). So können auch Leuchtstoff-NPs als optisch transparente, bei geeigneter Anregung aber lumineszierende Dünnschichten für Markierungszwecke (z.B. Werbung, Notbeleuchtung) oder als Sicherheitsmerkmal (z.B. auf Banknoten, Wertpapieren, Ausweisdokumenten) in oder auf unterschiedlichsten Substraten (z.B. Glas, Kunststoff, Papier) genutzt werden (Abbildung 16).^[39] Die bemerkenswerteste Anwendung haben Leuchtstoff-NPs jedoch als Lumineszenzmarker in der Molekulärbiologie und der medizinischen Diagnostik und The-

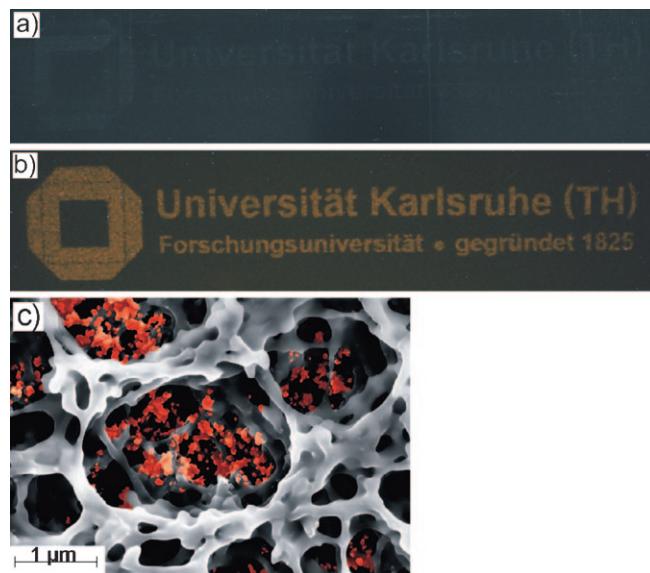


Abbildung 16. Transparente Schicht mit LaPO₄:Eu-NPs auf schwarzer Pappe a) im Tageslicht, b) unter UV-Bestrahlung sowie c) elektronenmikroskopische Aufnahme dieser Schicht (zur besseren Erkennbarkeit rot markiert) zwischen den Papierfasern (modifizierte Wiedergabe von Lit. [70]).

rapie gefunden, worauf wir am Ende dieses Abschnitts wieder zurückkommen.^[69]

Für die praktische Eignung nanopartikulärer Leuchtstoffe spielt generell eine Vielzahl an Parametern eine Rolle (z.B. Absorptions- und Emissionscharakteristik, Abklingzeit, chemisch-physikalische Stabilität, Kosten und Reproduzierbarkeit der Herstellung, Materialtoxizität). Die Gewichtung dieser Aspekte hängt vom konkreten Material und Anwendungshintergrund ab und kann hier nicht näher diskutiert werden. Die Quantenausbeute als ein zentraler Gütefaktor qualitativ hochwertiger Leuchtstoffe soll jedoch eingehender betrachtet werden, insbesondere da die Herausforderungen an Materialauswahl und Syntheseplanung hieran unmittelbar veranschaulicht werden können. Definiert ist die Quantenausbeute (QA) als das Verhältnis emittierter (N_{Emission}) und absorberter Photonen ($N_{\text{Absorption}}$).^[71] Sie kann – Mehrphotonenleuchtstoffe ausgenommen – maximal 100 % betragen [Gl. (2)].

$$\text{QA} = N_{\text{Emission}} / N_{\text{Absorption}} \quad (2)$$

Eine Quantenausbeute < 100 % bedeutet nichts anderes, als dass ein Teil der Elektronen in angeregten Zuständen strahlungslos über konkurrierende Verlustprozesse relaxiert. Technische Bulkleuchtstoffe weisen demzufolge sehr hohe Quantenausbeuten (> 80 %) auf.^[72] Drastisch reduziert wird die Quantenausbeute durch jede Art von Störung des kristallinen Gitters (vgl. Abschnitt 3.1), die eine strahlungslose Relaxation ermöglicht.^[73] Für derartige Verlustprozesse spielen bereits Störungen mit Konzentrationen von einigen Hundert ppm eine maßgebliche Rolle und fallen umso mehr ins Gewicht, je länger die Lebensdauer der angeregten Zustände ist und je weiter sich die angeregten Elektronen im Festkörper bewegen können (z.B. über Bandzustände, Dipol-

Dipol-Wechselwirkungen, Superaustausch).^[74] Aber auch energiereiche Molekülschwingungen (z. B. O-H-, N-H-, C=O-, C≡N-, C=N-Valenzschwingungen) können zur strahlungsfreien Relaxation führen. Selbst hochkristalline, hochreine und wasserfreie Leuchtstoff-NPs weisen gegenüber dem Bulk jedoch einen maßgeblichen intrinsischen Defekt auf: die Oberfläche (vgl. Abschnitt 2.1). Zudem führen nichtabsättigte Bindungs- und freie Koordinationsstellen dazu, dass die Oberfläche der NPs mit einer Adsorbschicht belegt ist. Hier kann es sich um Feuchtigkeit oder Lösungsmittelmoleküle handeln. Aber auch eine im Sinne der kolloidalen Stabilität vorteilhafte Funktionalisierung der NP-Oberflächen durch organische Moleküle oder Polymere kann infolge von Molekülschwingungen eine drastische Reduktion der Quantenausbeute bedingen. Beide Aspekte – Oberfläche und Oberflächenbelegung – führen dazu, dass die Quantenausbeute nanopartikulärer Leuchtstoffe ohne zusätzliche Maßnahmen (z. B. Kern-Schale-Strukturen) deutlich unter denjenigen von Bulkleuchtstoffen liegt und meist Werte < 40% erreicht.

Allgemein können Leuchtstoff-NPs drei Materialklassen zugeordnet werden: 1) Halbleiterquantenpunkten, 2) dotierten Materialien, 3) organisch-anorganischen Kompositen. Quantenpunkte wie CdS oder CdSe sind dabei als prominenteste Vertreter anzusprechen, die in einer Reihe aktueller Übersichtsarbeiten diskutiert werden.^[75] Maßgebliche Entwicklungen stellen hier die inzwischen gut etablierten Synthesen in hochsiedenden, stark koordinierenden Lösungsmitteln wie Trioctylphosphin (TOP) und Trioctylphosphinoxid (TOPO) dar. Diese ermöglichen einerseits eine präzise Größenkontrolle und andererseits eine wirkungsvolle Absättigung der Partikeloberflächen.^[76] Hiervon ausgehend wurde die Synthese auf andere hochsiedende und koordinierende Lösungsmittel (z. B. Pyridin, Oleylamin, Tetradecylphosphonsäure (TDPA), Hexadecylamin (HDA)) übertragen, um die Wahl der Ausgangsmaterialien zu erleichtern und insbesondere Alkylmetallverbindungen wie $[\text{Cd}(\text{CH}_3)_2]$ durch CdO, CdCO₃ oder Cd(CH₃COO)₂ zu ersetzen.^[77] Insgesamt ist inzwischen eine große Vielfalt an II-VI-, III-V- und IV-IV-Halbleiterquantenpunkten (Zusammensetzung MX mit M = Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Al, Ga, In; X = S, Se, Te, N, P, As, Sb sowie Si, Ge) zugänglich.^[78] Infolge der Korrelation von Partikelgröße und Lumineszenz können dabei basierend auf einer Substanzzusammensetzung Emissionsfarben im gesamten sichtbaren Spektralbereich bis hinein ins Infrarote erreicht werden (vgl. Abschnitt 2.3, Abbildung 9).

Ein weiterer Meilenstein war die Realisierung von Kern-Schale-Halbleiterquantenpunkten. Hierbei wird der lumineszierende Kern (z. B. CdSe) mit einer nichtlumineszierenden Hülle (z. B. ZnS) umgeben und so vollständig von der umgebenden Flüssigphase separiert.^[79] Voraussetzung ist, dass die Gitterlängen beider Materialien sehr ähnlich sind (d. h. eine Abweichung < 5% aufweisen), sodass Kern und Hülle an der inneren Phasengrenze defektfrei ineinander übergehen. Sinnvollerweise liegt zudem das Leitungsband des Hüllmaterials energetisch etwas oberhalb, das Valenzband des Hüllmaterials etwas unterhalb des jeweiligen Niveaus im Kernmaterial (Typ-1-Struktur). Angeregte Elektronen und

Löcher können dann den Kern nicht verlassen und befinden sich in einem quasi oberflächenfreien nulldimensionalen Festkörper. CdSe@ZnS ($E_g(\text{CdSe})$: 1.74 eV, $E_g(\text{ZnS})$: 3.61 eV) oder InP@ZnS ($E_g(\text{InP})$: 1.35 eV, $E_g(\text{ZnS})$: 3.61 eV) sind Paradebeispiele hierfür.^[80]

Die Synthese hochwertiger Kern-Schale-Quantenpunkte ist keineswegs leicht und setzt eine wirkungsvolle Kontrolle von Keimbildung und -wachstum voraus. Dies ist heute über verschiedene Synthesewege möglich.^[78–80] Schließlich ist eine präzise Größenkontrolle essentiell für die Emissionseigenschaften der Quantenpunkte. Ein Beispiel für sukzessives und präzises Wachstum zeigen Weller et al. mit CdS@HgS-Quantenpunkten und einem über die unterschiedlichen Löslichkeitprodukte genau kontrollierten Wechselspiel zwischen der Fällung/Wiederauflösung von CdS und der Fällung von HgS (Abbildung 17).^[87] Mit Werten von 60–90% weisen

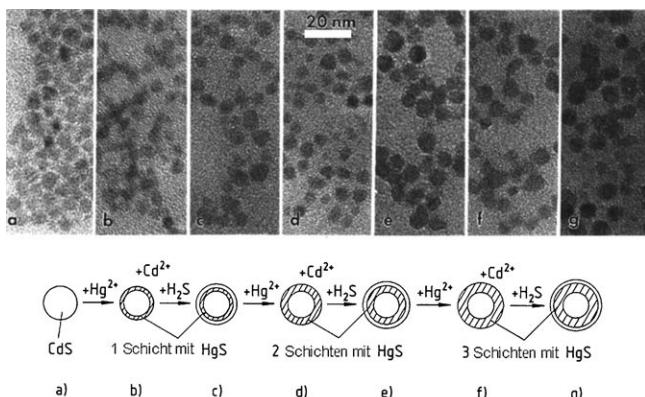


Abbildung 17. Gezieltes Wachstum von CdS@HgS-Quantenpunkten durch kontrollierte Fällung/Wiederauflösung von CdS und Fällung von HgS in Verbindung mit einem Anstieg des Partikeldurchmessers von etwa 5.0 nm (a) auf 7.8 nm (g) (modifizierte Wiedergabe von Lit. [87]).

Quantenpunkte mit Kern-Schale-Struktur derzeit die höchsten Quantenausbeuten für Leuchtstoff-NPs auf.^[81] Die zunehmende Komplexität von Materialsynthese und -zusammensetzung geht jedoch mit geringen Substanzmengen und hohen Herstellungskosten einher. Schließlich schränken die inhärente Materialtoxizität sowie die Empfindlichkeit der Quantenpunkte gegenüber Hydrolyse und Oxidation, insbesondere über längere Zeiträume und bei erhöhten Temperaturen, ihre Verwendung ein.^[82] Zur Umgehung dieser Einschränkungen wurden umfangreiche Arbeiten zur Oberflächenfunktionalisierung durchgeführt, einerseits um die synthesebedingt in unpolaren Medien vorliegenden Quantenpunkte in wasserbasierten Flüssigphasen dispergieren zu können, andererseits aber auch um deren chemisch-physikalische Stabilität und Biokompatibilität zu erhöhen.^[83] Interessante Aspekte bietet hier die Verwendung von SiO₂ als Schale auf klassischen II-VI-Halbleiterquantenpunkten. Durch geeignete Oberflächenfunktionalisierung kann schließlich auch eine effektive Formkontrolle erreicht werden, die die Synthese sphärischer, keilförmiger, zylindrischer oder stäbchenförmiger Quantenpunkte einschließt.^[84] Ferner können unterschiedliche Emissionsfarben und hohe

Quantenausbeuten (d.h. 50–60 %) inzwischen auch mit toxikologisch weniger bedenklichen, oberflächenfunktionalisierten Si-NPs^[85] oder ZnO-NPs^[86] erreicht werden.

Neben Quantenpunkten haben sich seltenerdmetall- oder übergangsmetalldotierte Festkörper als Leuchtstoff-NPs bewährt. Ursächlich für die Emission ist hier die Zentrenlumineszenz einzelner Element- oder Molekül-Ionen.^[73] Somit liegt kein Quanteneffekt, sondern ein Übergang zwischen am Lumineszenzzentrum lokalisierten Energiezuständen vor. Konkrete Beispiele hochwertiger Leuchtstoff-NPs mit unterschiedlicher Emissionsfarbe sind: CaWO₄ (blau),^[88] LaPO₄:Ce,Tb (grün),^[89] Zn₂SiO₄:Mn (grün),^[90] ZnS:Mn (gelb),^[91] Y₃Al₅O₁₂:Ce (gelb),^[92] YVO₄:Eu (rot),^[93] (Y,Gd)BO₃:Eu (rot)^[94] oder Y₂O₃:Eu (rot).^[95] Die Beispiele mit hoher Quantenausbeute (> 50 %) konzentrieren sich dabei nach wie vor auf vergleichsweise wenige Materialien wie LaPO₄:Ce,Tb, ZnS:Mn und YVO₄:Eu. Der Lumineszenzmechanismus schließt häufig paritätsverbotene f→f- oder d→d-Übergänge ein, die nur infolge der reduzierten Symmetrie des Festkörpers partiell erlaubt sind.^[73] Da die Abklingzeiten demzufolge lang sind (d.h. einige Mikro- bis Millisekunden), können erlaubte Konkurrenzprozesse zur strahlungslosen Relaxation und damit zu einer maßgeblichen Verringerung der Quantenausbeute führen. Für dotierte Leuchtstoff-NPs gelten daher weitgehend ähnliche Anforderungen wie für Quantenpunkte. Hierzu zählen eine hohe Reinheit und Kristallinität des Wirtgitters sowie die Abschirmung des lumineszierenden Kerns durch eine nichtlumineszierende Hülle in Form von Kern-Schale-Strukturen. Prominente Beispiele sind hier: ZnS:Mn@ZnO, LaPO₄:Ce,Tb@LaPO₄ und LaF₃:Eu@LaF₃.^[96]

Organisch-anorganische Hybridmaterialien bilden die dritte Klasse nanopartikulärer Leuchtstoffe. Ein organischer Fluoreszenzfarbstoff (Phenoxyazin, Nilrot, Rhodamin, Indocyaningrün, Fluorescein u.a.) ist hier in eine nanopartikuläre anorganische Matrix eingeschlossen. SiO₂ und Calciumphosphat können dabei als die gebräuchlichsten Materialien gelten.^[97] Hergestellt werden nanopartikuläre Hybridmaterialien zumeist über Mikroemulsionstechniken, wobei der organische Fluoreszenzfarbstoff zunächst in den Micellen gelöst und nachfolgend beispielsweise durch Hydrolyse von Tetraethylorthosilicat (TEOS) in der anorganischen Matrix eingeschlossen wird. Die Bindung zwischen Matrix und Fluoreszenzfarbstoff beruht in der Regel auf Wasserstoffbrücken. Die Konzentration an Fluoreszenzfarbstoff liegt typischerweise unter 1 Mol-%, sodass die Zahl der Lumineszenzzentren pro NP geringer ist als bei Quantenpunkten und dotierten NPs. Vorteilhaft sind hingegen die geringe Toxizität sowie die einfache Synthese, da weder hochkristalline Festkörper noch Kern-Schale-Strukturen erforderlich sind. In direkter Weiterentwicklung nanopartikulärer Hybridleuchtstoffe kann schließlich auch ein anorganisches Kation (z.B. die formale Baugruppe ZrO²⁺) mit einem organischen Fluoreszenzfarbstoff (z.B. Flavinmononucleotid, FMN) in Form schwerlöslicher NPs gefällt werden. Dies wurde kürzlich am Beispiel der Mischungsreihe ZrO-(HPO₄)_x(FMN)_{1-x} ($x = 0-1$) gezeigt.^[98] Insbesondere mit der Zusammensetzung ZrO(FMN) erhält man durch einfache Fällung in Wasser biokompatible NPs mit molaren Mengen

an Fluoreszenzfarbstoff, die intensiv lumineszieren (Abbildung 18).

Alle genannten nanopartikulären Lumineszenzmaterien finden inzwischen weite Anwendung in der molekul-

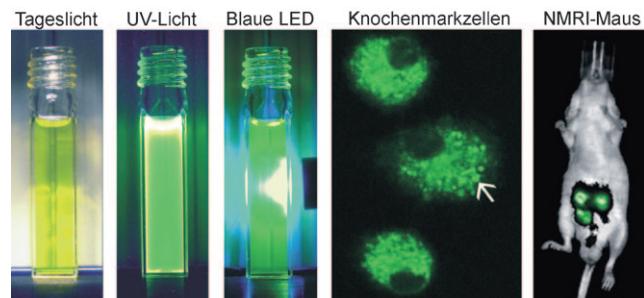


Abbildung 18. Wässrige Suspension von ZrO(FMN)-NPs im Tageslicht, unter UV-Anregung und Anregung mittels blauer LED sowie nach In-vivo-Applikation in Knochenmarkzellen bzw. Mäusen (modifizierte Wiedergabe von Lit. [98]).

biologischen und medizinischen Forschung.^[99] Diese reichen von der nichtinvasiven In-vivo-Ganzkörperdiagnostik bis zur In-vitro-Untersuchung einzelner Organe oder Zellen (vgl. Abschnitt 2.3).^[100] Als Beispiel sei die optische In-vivo-Bildgebung eines Prostatakarzinoms über antikörperfunktionalisierte CdSe@ZnS-Quantenpunkte aufgeführt (Abbildung 19).^[101] Auch eine In-vivo-Unterscheidung von Zell-

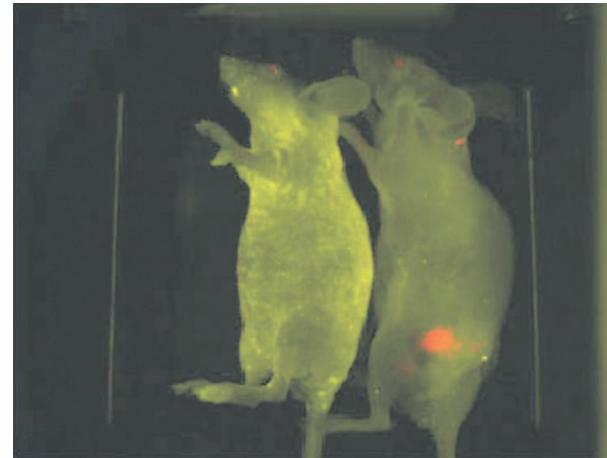


Abbildung 19. In-vivo-Detektion eines Prostatakarzinoms im Mausmodell vor und nach der Zugabe von antikörpermarkierten CdSe@ZnS-Quantenpunkten (modifizierte Wiedergabe von Lit. [101]).

kompartimenten ist inzwischen möglich.^[102] Dies zeigen beispielsweise Bhatia et al. mit NLS-Peptid-funktionalisierten CdSe@ZnS-Quantenpunkten (NLS: nuclear localization sequence), die spezifisch im Zellkern von Fibroblasten lokalisiert werden können (Abbildung 20).^[103] Kürzlich zeigten Krauss et al. am Beispiel von (Zn,Cd)Se@ZnSe, dass das nachteilige „Blinken“, d.h. die für Quantenpunkte charakteristische nichtkontinuierliche Emissionsintensität, behoben werden kann.^[104] Ihre vielversprechenden Resultate führen

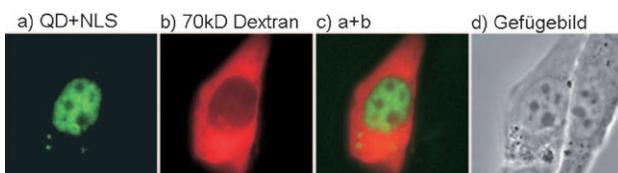


Abbildung 20. NLS-Peptid-funktionalisierte CdSe@ZnS-Quantenpunkte zur spezifischen In-vivo-Bildgebung des Zellkerns von Fibroblasten: a) Lumineszenz der NLS-Peptid-funktionalisierten Quantenpunkte, b) Rhodamin-Dextran (70 kDa) als Kontrolle, c) Summenbild a+b, d) Gefügebild im Hellfeld (modifizierte Wiedergabe von Lit. [103]).

sie darauf zurück, dass der Potentialverlauf der Quantenpunkte infolge einer Mischungsreihe von CdSe und ZnSe mit entsprechendem Konzentrationsgradienten zwischen Kern und Hülle flacher verläuft als in klassischen Kern-Schale-Quantenpunkten.

Generelle Voraussetzungen für eine breite Verwendung der Leuchtstoff-NPs in Molekularbiologie und Medizin sind: 1) eine hohe Biokompatibilität, 2) ein einfacher und kostengünstiger Materialzugang, 3) eine einfache Detektion und 4) das Vorliegen einer hochspezifischen Emission, die nicht mit der Autofluoreszenz von Gewebe und Zellen überlappt. Letzteres gelingt insbesondere dann sehr elegant, wenn wie in NaYF₄:Yb,Er-NPs durch Zwei-Photonen-Absorption (up-conversion) eine langwellige Laseranregung (980 nm) zu einer kurzweligen Emission führt (540 nm).^[105] Durch Austausch der Seltenerdionen (z.B. gegen Er, Yb, Tm) können einerseits auch andere Emissionsfarben und andererseits durch Aufbau von Kern-Schale-Strukturen (z.B. NaYF₄:Yb,Er@SiO₂) wiederum hohe Quantenausbeuten erzielt werden.^[106] Für medizinische Anwendungen interessant sind auch Leuchtstoff-NPs wie LaPO₄:Er, NdF₃@SiO₂,^[107] deren Emission im Nahinfrarotfenster, d.h. zwischen 700 und 1100 nm, liegt, in dem Gewebe selbst nur schwach absorbiert wird.^[99,108]

4. Einzelpartikel und Partikelensembles in der Elektronik

Dieser Abschnitt beschreibt sowohl die elektronischen Eigenschaften von Einzelpartikeln als auch die elektrischen Eigenschaften von Partikelensembles, typischerweise in Form strukturierter Dünnschichten.

4.1. Untersuchungen an Einzelpartikeln

Untersuchungen an Einzelpartikeln zielen zunächst auf die generelle Materialcharakterisierung und den grundsätzlichen Erkenntnisgewinn. Dazu werden Einzelpartikel typischerweise über dünne Spitzen in Elektronen- und Kraftfeldmikroskopen kontaktiert.^[23] Insbesondere Quantenpunkte und Metall-NPs bieten sich dabei als ideale Studienobjekte des Größenabhängigen Übergangs vom Atom bzw. Molekül zum kollektiven Festkörper an (vgl. Abschnitte 2.3, 3.3 und 8.2).^[12] Wegen seiner chemischen Inertheit und guten Zugänglichkeit wurde und wird insbesondere nanopartiku-

läres Gold intensiv untersucht. Hier sind einerseits die optischen Eigenschaften, d.h. Farbe, Lage der Plasmonenresonanzfrequenz sowie Lichtemission, zu nennen (vgl. Abschnitte 2.2 und 3.1). Aber auch andere physikalisch-chemische Eigenschaften bieten im Grenzgebiet zwischen Atom und Festkörper Überraschungen.^[12,109] So konnte durch Mikrowellenspektroskopie nachgewiesen werden, dass Gold-NPs mit einem Durchmesser von 4 nm eine gegenüber dem Bulk um einen Faktor 10⁷ geringere elektrische Leitfähigkeit aufweisen.^[110] In ähnlicher Weise wird für Kupfer beschrieben, dass NPs mit Durchmessern unter 3 nm nichtmetallisch sind.^[111] Es ist zu erwarten, dass auch hier Oberfläche und Oberflächenfunktionalisierung von maßgeblicher Bedeutung sind. So hängt z.B. die Gleichstromleitfähigkeit dithiolfunktionalisierter Goldpartikel mit Durchmessern von 4 nm in dünner Schicht tatsächlich von der Kettenlänge des adsorbierten Thiols ab.^[112]

Von grundsätzlicher Bedeutung ist die Verwendung von Einzelpartikeln als elektronisches Bauelement. So könnten elektronische Speicher- und Schaltelemente realisiert werden, deren Funktion auf der An- oder Abwesenheit eines einzigen Elektrons beruht. Auf diese Weise wäre eine drastische Erhöhung von Speicherdichten bzw. eine erhebliche Miniaturisierung elektrischer Bauteile möglich. Prinzipiell sind derartige Effekte seit Ende der 1990er Jahre bekannt und haben viel zum grundlegenden Verständnis der Elektronenzustände in Einzelpartikeln beigetragen. So konnten Einzel-elektronentransistoren (SETs, single-electron transistors) mit CdSe-Quantenpunkten realisiert werden.^[113] Die Untersuchungen bleiben aber auf Einzelpartikel limitiert, was die technische Umsetzbarkeit naturgemäß stark einschränkt. Geordnete, flächige Strukturen waren hingegen lange nur über lithographische Strukturierungsmethoden zugänglich. Inzwischen ist aber auch ein direktes Drucken von NPs mit Einzelpartikelauflösung durch Verwendung geeigneter Stempelmasken möglich.^[114] Dabei können sowohl partikuläre Leiterbahnen als auch periodische Partikelmuster auf Silicium oder auf Polymeren realisiert werden (Abbildung 21). Alternativ können durch lithographisches Direktschreiben (DPN, Dip-Pen-Nanolithographie) über kraftfeldmikroskopische Techniken chemische Substanzen oder NPs mit einer Auflösung von wenigen Nanometern gezielt abgeschieden und somit „geschrieben“ werden.^[115] Derartige Anordnungen können zukünftig als flexible Lichtemitter, elektronische Speicher und Schaltelemente oder als Sensoren von großer Bedeutung sein.^[116]

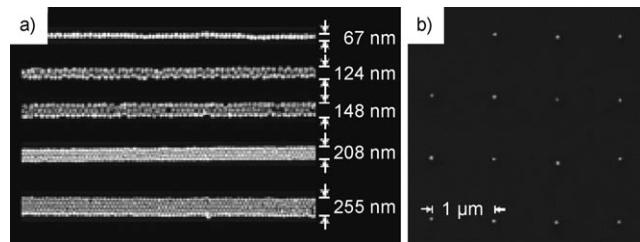


Abbildung 21. Drucken von Au-NPs a) als partikuläre Leiterbahn und b) als hochgeordnetes periodisches Muster mit Einzelpartikelauflösung (modifizierte Wiedergabe von Lit. [114]).

4.2. Partikuläre Dünnschichtelektroden

Zu den Dünnschichtelektroden zählen transparente leitfähige Oxide (TCOs, transparent conductive oxides)^[117] mit $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO, Indiumzinnoxid) als prominentestem Vertreter sowie klassische Metallektroden (z. B. Cu, Ag, Au).^[118] Dünnschichtelektroden finden bereits vielfältige Verwendung in Flachbildschirmen, Solarzellen, Membrantastaturen oder als Radio-Frequency-Distributor(RFD)-Tags, Dünnschichttransistoren und Ultrahochfrequenz(UHF)-Antennen.^[119] Generell ist die Anwendung durch Aspekte der Miniaturisierung, der Gewichtsreduktion sowie der Material- und Kostensparnis getrieben. Konventionell werden Dünnschichten dabei über Gasphasenmethoden auf einem thermisch stabilen Substrat abgeschieden und nachfolgend lithographisch strukturiert (vgl. Abschnitt 2.4).^[28,120] Dies erfordert verdampfbare Vorstufen sowie den Einsatz von Vakuumprozessen und thermischen Verfahren. Die einsetzbaren Substrate sind zumeist auf Glas, Keramik oder Metall beschränkt. Schließlich bedingt die lithographische Strukturierung hohe Materialverluste von bis zu 90% des zuvor abgeschiedenen Materials.

Nanopartikuläre Dünnschichtelektroden setzen hier an zwei Punkten an: 1) der simultanen Abscheidung und Strukturierung ohne nennenswerte Materialverluste durch Drucktechniken (z. B. Tintenstrahl-, Offset-, Sieb-, Hoch- oder Tiefdruck); 2) der Verwendbarkeit thermolabiler und flexibler Substrate wie Kunststoff oder Papier.^[121] Beide Aspekte sind insbesondere für einfache, kostengünstige elektrische Bauteile höchst interessant. Voraussetzung für ein Drucken strukturierter Partikeldünnschichten ist jedoch die Verfügbarkeit dispergierbarer und agglomeratfreier NPs in Form druckfähiger Tinten. Die elektrischen Eigenschaften der gedruckten Dünnschichten sollen dabei den konventionell über Gasphasenabscheidung erhaltenen Schichten möglichst nahe kommen. Im Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit der NPs ist wiederum deren Kristallinität von größter Bedeutung (vgl. Abschnitte 3.1 und 3.3). Darüber hinaus ist in gedruckten Schichten der elektrische Kontakt zwischen den NPs essentiell. Vor diesem Hintergrund ist nach dem Druckprozess in der Regel eine thermische Nachbehandlung erforderlich, um die Kristallinität der NPs zu erhöhen, Restfeuchtigkeit oder Hydroxidanteile zu entfernen bzw. um organische Stabilisatoren auszubrennen. Für das meistgebrauchliche ITO sind dabei Temperaturen von 300–500°C unter oxidierenden Bedingungen (z. B. an Luft), gefolgt von einem Reduktionsschritt (z. B. in Reduzergas) bei 200–300°C typisch. Eine solche Nachbehandlung schließt naturgemäß Kunststoff oder Papier als Substrat aus.^[117] Über nichthydrolytische Sol-Gel-Synthesen, Synthesen in ionischen Flüssigkeiten oder Synthesen in hochsiedenden Alkoholen gelingt inzwischen die direkte Herstellung von ITO-NPs mit hoher Kristallinität.^[122] Bei geeigneter Oberflächenfunktionalisierung können somit unmittelbar gedruckte Dünnschichten mit spezifischen Widerständen von 1×10^{-2} – $5 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ohne thermische Nachbehandlung realisiert werden.

Von größter Bedeutung ist neben den elektrischen Eigenschaften die Materialauswahl im Hinblick auf Toxizität, Materialkosten und -verfügbarkeit. Klassische TCO-Mate-

rialien wie CdO oder $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO, Antimonzinnoxid) sind in ihrer Anwendung inzwischen stark eingeschränkt.^[123] Darüber hinaus wäre eine kostengünstigere Alternative zu ITO wünschenswert.^[117] In Frage kommen hier vor allem ZnO:Al (AZO, Aluminiumzinkoxid), ZnO:In (IZO, Indiumzinkoxid) oder $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO, Fluorozinnoxid), die inzwischen auch als NPs gut verfügbar sind. Generell sind die Leitfähigkeitswerte im Vergleich zu ITO jedoch um etwa eine Größenordnung niedriger, und auch die Materialreproduzierbarkeit ist bislang geringer. Schließlich macht sich insbesondere in Flüssigphasensynthesen der starke Radienunterschied zwischen Zn^{2+} (0.76 Å, KZ [4]) und Al^{3+} (0.53 Å, KZ [4]) dadurch bemerkbar, dass Al^{3+} nicht oder nur eingeschränkt in das ZnO-Gitter eingebaut wird.^[124] Fluorid-dotierte TCOs erscheinen aufgrund der ähnlichen Ionenradien ($r(\text{O}^{2-})$: 1.24 Å, $r(\text{F}^-)$: 1.17 Å, KZ [4]) zunächst vorteilhaft, nachteilig ist hingegen die hohe Beweglichkeit der Fluorid-Ionen in oxidischen Gittern.^[125] Basierend auf ZnO-NPs konnten jüngst auch Dünnschichten realisiert werden, die eine reproduzierbare Hysterese mit um einen Faktor 10^5 variierenden Leitfähigkeitswerten aufweisen und damit Diodenverhalten zeigen.^[126]

Als gedruckte, strukturierte Metallektroden haben Ag-NPs gute Erfolge gezeigt. Nachteilig sind jedoch die hohen Materialkosten und die bioziden Eigenschaften des Silbers (vgl. Abschnitt 7.1). Das an sich präferierte Kupfer zeigt bislang eine zu hohe Oxidationsneigung, sodass die Leitfähigkeit gedruckter Schichten rasch abnimmt.^[118,127] Wie im Falle transparenter leitfähiger Oxide werden metallische Dünnschichten bislang im Wesentlichen durch Gasphasenmethoden abgeschieden und nachfolgend lithographisch strukturiert.^[128] Als druckfähige Vorstufen stehen zum einen Lösungen metallorganischer Verbindungen,^[129] die thermisch oder mit geeigneten Reduktionsmitteln in die Metalle überführt werden, und zum anderen funktionalisierte Metall-NPs in Suspension zur Verfügung.^[127] Die resultierenden Metall-dünnschichten zeigen Leitfähigkeiten wie die Bulkmetalle. Nachteilig sind jedoch die häufig aufwendigen Vorstufensynthesen und die Verwendung organischer Lösungsmittel. Auch der Einsatz thermischer Prozesse ist nicht unproblematisch, da thermische Zersetzungsprodukte Vergiftungs- und Korrosionseffekte nach sich ziehen können. Ein entscheidender Fortschritt wurde hier von Lewis et al. erbracht.^[130] Ausgehend von Ag-NPs mit Durchmessern um 5 nm, die mit einem Gewichtsanteil von bis zu 70% in Ethylenglycol dispergiert vorliegen, gelingt es, durch Tintenstrahldruck flexible Silberdrähte mit Durchmessern um 10 µm auch auf großflächigen Substraten zu drucken (Abbildung 22).

4.3. Partikelschichten für Energieumwandlung und -speicherung

Die Bedeutung der NPs liegt auch in den Bereichen Energieumwandlung und -speicherung zunächst in der Miniaturisierung und Materialersparnis. Darüber hinaus schlägt aber die hohen Beweglichkeit von Elektronen und Ionen in nanopartikulären Materialien positiv zu Buche. Ein inzwischen schon klassisches, aber unverändert aktuelles Beispiel

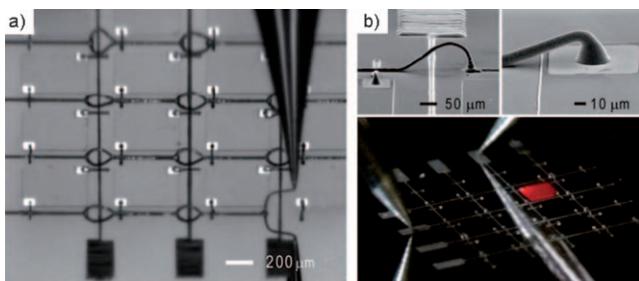


Abbildung 22. a) Tintenstrahldruck von Ag-Drähten auf GaAs-LED-Chips und b) Kontaktierung auf Gold-Plättchen basierend auf Ag-NPs in Ethylenglycol (modifizierte Wiedergabe von Lit. [130]).

ist die Farbstoffsolarzelle (nach dem Entdecker auch als Grätzel-Zelle benannt) (Abbildung 23).^[131] Während Bulk-TiO₂ als typischer Nichtleiter anzusprechen ist, erfolgt über die große Oberfläche der TiO₂-NPs ($\varnothing = 30\text{--}80\text{ nm}$) ein ef-

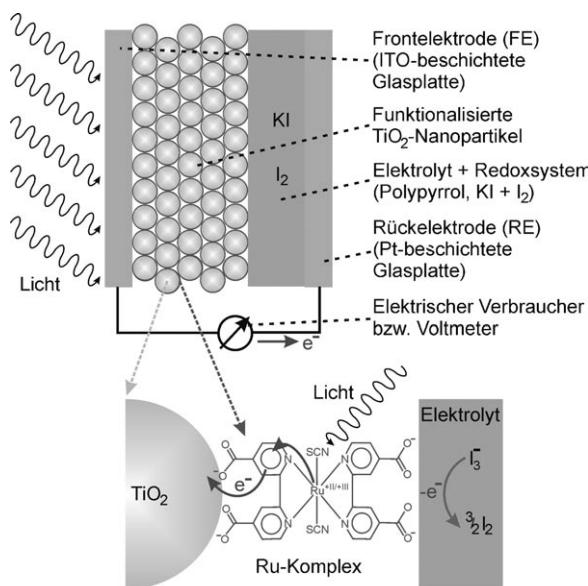


Abbildung 23. Aufbau und Funktionsprinzip einer Farbstoffsolarzelle.

fizienter Elektronentransport. Diese Eigenschaft der TiO₂-Partikel trägt wesentlich zur Funktionsfähigkeit der transparenten und flexiblen Farbstoffsolarzelle bei, die aktuell Wirkungsgrade um 15% erreicht. In einer aktuellen Arbeit zeigen Hagfeldt et al., dass Bragg-Stapel (vgl. Abschnitt 3.2) bestehend aus SiO₂- und TiO₂-NPs aussichtsreich sind, um die Lichtabsorption und damit den Wirkungsgrad weiter zu erhöhen.^[132]

Auch andere Konzepte zu Dünnschichtsolarzellen nutzen NPs. So werden druckfähige, flexible Solarzellen als Modul auf Kunststofffolien intensiv untersucht. Die höchsten Wirkungsgrade (bis 12%) konnten hier mit Si-NPs,^[133] Cu-(In,Ga)S₂-NPs (CIGS, copper indium gallium selenide)^[134] oder mit CdSe-Quantenpunkten^[135] als lichtabsorbierender Komponente erzielt werden. Quantenpunkte sind dabei von besonderem Interesse, da infolge der Korrelation von Parti-

kelgröße und Bandabstand Solarzellen realisiert werden können, deren Lichtabsorption in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen liegt (vgl. Abschnitte 2.3 und 3.3). In so genannten Stapel- oder Tandemsolarzellen, in denen Quantenpunkte mit unterschiedlicher Absorption schichtweise angeordnet sind, wäre eine optimale Ausnutzung der unterschiedlichen Energie der Photonen im Sonnenpektrum möglich, was prinzipiell Wirkungsgrade bis zu 30% erlauben würde.^[136] Ebenfalls können Quantenpunkte als Emitter in Leuchtdioden dienen. Werden die NPs dabei zwischen einer ITO- und einer Polymerelektrode (z. B. Poly(phenylenvinyl), PPV) eingebettet, können flächige und vollständig transparente Leuchtdioden aufgebaut werden.^[137]

Neben Solarzellen finden NPs in Lithiumionenbatterien,^[138] Brennstoffzellen und Superkondensatoren („super caps“)^[139] Verwendung. Auch hier ist die große Oberfläche nanopartikulärer Materialien von größter Bedeutung, um eine schnellere Diffusion und damit einen höheren Stoffumsatz zu ermöglichen. So können in Lithiumionenbatterien die Lade- und Entladegeschwindigkeiten deutlich erhöht werden. Nanopartikuläre Kathodenmaterialien wie LiMO₂ (M: Mn, Fe, Co, Ni), Li_xV₂O₅, LiTiS₂ und LiFePO₄ sind daher Gegenstand intensiver Forschung.^[140] Als Anodenmaterialien finden neben den klassischen Graphitinterkalaten nanopartikuläre Lithiumlegierungen wie Li_{4.4}Si, Li_{4.4}Sn und Li_xB zunehmende Aufmerksamkeit, da diese die Kapazität konventioneller Graphitelektroden (855 mA h cm^{-3}) mit Werten bis zu 1750 mA h cm^{-3} potentiell deutlich übertreffen.^[141] Problematisch sind bei der Anwendung von NPs derzeit vergleichsweise große Volumenänderungen während der Ladezyklen, die die Lebensdauer der Systeme begrenzen. Neueste Entwicklungen verfolgen zudem das Ziel druckbarer Mikrobatterien und dreidimensionaler Batteriearchitekturen. Auch hier sind nanostrukturierte Materialien, die von NPs bis zu Nanostäben und -röhren reichen, von größter Bedeutung.^[142]

Im Falle der Brennstoffzellen (SOFCs, solid-oxide fuel cells) führt der Einsatz nanopartikulärer Kathodenmaterialien wie LaFeO₃ (LSF), LaMnO₃ (LSM), LaCoO₃ (LSCo) und LaFe_{0.8}Co_{0.2}O₃ (LSCF) insbesondere an der Dreiphasengrenze zwischen Feststoffelektrolyt (typischerweise YSZ, Yttrium-stabilisiertes Zirconiumoxid), Kathodenmaterial und Gasphase zu einem höheren Stoffumsatz bzw. zu niedrigeren Prozesstemperaturen (Abbildung 24).^[143] Dabei ist die Lebensdauer derzeit durch Sintereffekte der NPs begrenzt. Sowohl bei Lithiumionenbatterien als auch bei Brennstoffzellen befinden sich Nanomaterialien aktuell im Stadium von Forschung und Entwicklung. Auch wenn eine weitere Materialoptimierung für die reale technische Umsetzung notwendig ist, steht der Vorteil und zukünftige Nutzen der Nanomaterialien schon jetzt außer Frage.

Technisch verwendet werden NPs unterschiedlichster Zusammensetzung bereits für vielfältige sensorische Zwecke (z. B. Detektion reduzierender/oxidierender Gase, Biosensorik). Aufgrund der großen Zahl an Konzepten und Anwendungsmöglichkeiten sei hier auf aktuelle Übersichten verwiesen.^[144] Konkrete Beispiele, die auf der Plasmonenresonanz von Metall-NPs (vgl. Abschnitt 3.1), Bragg-Stapeln (Abschnitt 3.2), nanopartikulären Leuchtstoffen (Abschnitt 3.3), transparenten leitfähigen Oxiden (Abschnitt 4.2)

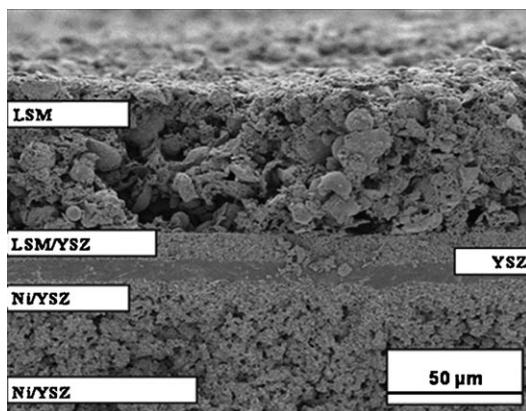


Abbildung 24. Querschnitt durch eine Brennstoffzelle mit LSM-YSZ-Kompositkathode, YSZ-Festelektrolyt und Ni-YSZ-Kompositanode (modifizierte Wiedergabe von Lit. [143]).

oder magnetischen NPs (Abschnitt 5.2) beruhen, werden an anderer Stelle vorgestellt. Im Hinblick auf die zukünftige Energieversorgung können NPs aber auch für völlig andere Konzepte nutzbringend sein. So zeigen de Jong et al. das die Aktivierungsenergie der H₂-Desorption für komplexe Metallhydride wie NaAlH₄ als Wasserstoffspeicher deutlich von der Partikelgröße abhängt. 116 kJ mol⁻¹ für Partikelgrößen von 1–10 μm stehen hier Werten von 58 kJ mol⁻¹ bei Partikelgrößen von 2–10 nm gegenüber.^[145] Diese Ergebnisse lassen hoffen, dass die bislang hohen Desorptionstemperaturen (200–500 °C) für Komplexhydridwasserstoffspeicher auf <100 °C reduziert werden können.^[146]

4.4. Thermoelektrika

In einem thermoelektrischen Konverter wird Wärme in elektrische Energie umgewandelt.^[147] So kann aus der Abwärme von Kraftwerken oder Motoren Strom erzeugt und damit der Wirkungsgrad von Verbrennungsprozessen deutlich erhöht werden. Einen ersten Innovationsschub erfuhren Thermoelektrika in den Apollo-Missionen der 1960er Jahre. Eine breite technische Verwendung ist allerdings bislang nicht erfolgt, da der Wirkungsgrad gering bleibt und geeignete Materialien fehlen.

Die Effizienz thermoelektrischer Materialien wird über den dimensionslosen Gütefaktor ZT ausgedrückt [Gl. (3)], in den Seebeck-Koeffizient (S), elektrische Leitfähigkeit (σ), Wärmeleitfähigkeit (κ) und Temperatur (T , in Kelvin) einfließen.^[147]

$$Z = S^2 \sigma T \kappa^{-1} \quad (3)$$

Hochwertige Thermoelektrika zeichnen sich durch hohe Seebeck-Koeffizienten und durch hohe elektrische, aber geringe thermische Leitfähigkeit aus. Als aussichtsreichster Ansatz zur Steigerung des Wirkungsgrades bzw. der ZT -Werte wird aktuell die Nanostrukturierung bekannter oder neuartiger Thermoelektrika angesehen. Bereits in den 1990er Jahren haben Dresselhaus et al. vorausgesagt, dass ZT -Werte für Metalle (z. B. Bi) oder Halbleiter (z. B. Bi₂Te₃) bei gerin-

gen Partikelgrößen infolge der Veränderung der Bandstruktur drastisch ansteigen sollten.^[148] Verifiziert wurde dies 2001 von Venkatasubramanian et al. anhand epitaktisch gewachsener Bi₂Te₃-Sb₂Te₃-Multischichtsysteme, die bei Raumtemperatur ZT -Werte um 2.4 zeigten.^[149] Ursächlich für die Steigerung des Gütefaktors, der für Bulk-Bi₂Te₃ bei 1.0 liegt, ist zum einen eine deutlich reduzierte thermische Leitfähigkeit, die auf die Streuung der Phononen an den zahlreichen Grenzflächen der bis zu 5 nm dicken Schichten zurückzuführen ist (Abbildung 25). Darüber hinaus bedingen Elektronen, die sich nur innerhalb einer Schicht bewegen, infolge von Quanteneffekten zusätzlich eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. In Summe tragen beide Effekte gemeinsam zum signifikanten Anstieg der ZT -Werte bei.

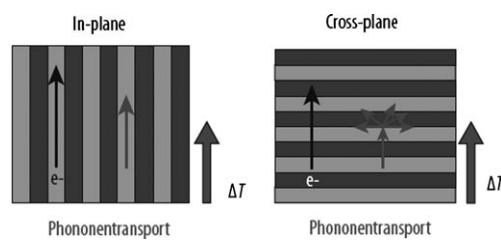


Abbildung 25. Funktionsweise thermoelektrischer Multischichtstrukturen: a) Beim In-Plane-Transport dominiert der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund von Quanteneffekten; b) beim Cross-plane-Transport wird die thermische Leitfähigkeit durch erhöhte Phononenstreuung an den Grenzflächen reduziert (modifizierte Wiedergabe von Lit. [150]).

Die theoriegestützte Optimierung sowie die Weiterentwicklung der Synthese- und Charakterisierungstechniken haben bei nanostrukturierten Schichten inzwischen zu vielversprechenden Resultaten geführt.^[151] So fanden Harman et al. ZT -Werte von 1.6 für Pb(Se,Te)-Quantenpunkte, die in eine PbTe-Matrix eingebettet waren.^[152] Ähnliche nanostrukturierte Komposite konnten mit Sb₂Te₃- und Bi₂Te₃-NPs realisiert werden und lieferten ZT -Werte in gleicher Größenordnung.^[153] Als Synthesemethoden kommen dabei Schmelzspinnprozesse oder Hydrothermalverfahren zum Einsatz. Weiterhin können ErAs-NPs in epitaktisch abgeschiedenen In_{0.53}Ga_{0.47}As-Matrizes eingebettet werden, wobei die NPs als Streuzentren für Phononen fungieren und die thermische Leitfähigkeit des Kompositos halbieren.^[154] Auch Silicium liefert in Form von Nanodrähten oder als nanoporöses Material gute ZT -Werte.^[155] Ein einfacher und kostengünstiger Zugang zu effizienten Thermoelektrika ist schließlich über BiSbTe-NPs möglich. Diese werden unter Temperaturerhöhung zu Blöcken gepresst und weisen ZT -Werte von 1.2 bei Raumtemperatur bzw. von 1.4 bei 100 °C auf.^[156]

Selbst Bulkmaterialien zeigen infolge von zunächst nicht gewünschten Segregationseffekten eine Nanostrukturierung, die sich auf die thermoelektrischen Eigenschaften positiv auswirkt. Die nanopartikulären Ausscheidungen sind dabei mehr oder weniger geordnet in eine thermoelektrische Matrix eingebettet.^[157] Eine derartige Nanostrukturierung fanden Kanatzidis et al. im System Ag_{1-x}Pb_xSb_mTe_{m+2}. Durch spinodale Entmischung entstehen hier Komposite mit nanopar-

tikulären Spezies unterschiedlicher Zusammensetzungen im Größenbereich von 2–30 nm.^[158] Verantwortlich für die deutlich verringerte Wärmeleitfähigkeit und die damit verbundene Erhöhung der *ZT*-Werte – das Maximum erzielt mit 2.2 die Zusammensetzung $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ – zeichnet die große Zahl von Phasengrenzen in den Nanokompositen.^[159] Aktuelle Arbeiten berichten hier von einer vergleichsweise einfachen Synthese mehrphasiger PbTe-PtTe_2 -Systeme, die in Abhängigkeit vom Verhältnis der Eduktkonzentrationen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen im Größenbereich von 40–100 nm darstellbar sind.^[160] Die Einzelpartikel sind dabei aus PbTe - und PtTe_2 -Untereinheiten mit Durchmessern von 4–12 nm aufgebaut. Diese Abmessungen unterschreiten signifikant den Bohrschen Exzitonradius für PbTe (46 nm) und führen über die damit verbundenen Quanteneffekte gegenüber Bulk- PbTe zu einer Verdopplung des Seebeck-Koeffizienten.^[161]

Die Nanostrukturierung stellt offensichtlich einen zentralen Schlüssel zu effizienten Thermoelektrika mit hohen *ZT*-Werten dar und hat in den letzten Jahren viele neue Impulse geliefert. Allerdings sind die hohen Kosten nanostrukturierter Halbleitermaterialien derzeit noch problematisch.

5. Superparamagnetismus und magnetische Kontrastmittel

Magnetpigmente geringer Größe sind seit Jahrzehnten technisch von größter Bedeutung, da die Speicherdichte direkt mit der Zahl der Elementarmagnete in Zusammenhang steht.^[162] Mit der Entwicklung moderner optischer und elektronischer Speichermedien (z.B. Compact-Disc, USB-Massenspeicher) ist die Bedeutung klassischer Magnetpigmente etwas „aus der Mode“ gekommen. Verbunden mit Begriffen wie magnetische Flüssigkeiten, Magnetoseparation oder magnetothermische Therapie erfahren nanopartikuläre Magnetpigmente jedoch aktuell ihre Renaissance.^[163]

5.1. Superparamagnetismus

Die Begriffe Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus sowie Para- und Diamagnetismus sind zur Klassifizierung kollektiver wie atomarer magnetischer Eigenschaften wohlbekannt.^[164] Der Begriff des „Superparamagnetismus“ erscheint in diesem Zusammenhang zunächst irritierend, zumal es sich bei den relevanten Materialien um klassische Ferro- oder Ferrimagnete handelt. Zum Verständnis des Superparamagnetismus ist die Frage der räumlichen Ausdehnung einer magnetischen Domäne relevant. Sowohl quantenmechanische Vorhersagen als auch experimentelle Befunde (z.B. spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie, magnetooptischer Kerr-Effekt) zeigen z.B. für elementares Eisen bzw. für Magnetit mittlere kritische Domänedurchmesser von 10–20 bzw. 110–130 nm.^[165] Je nach Ausrichtung der Magnetisierung in Bezug auf ein externes Feld wachsen oder schrumpfen die jeweiligen Domänen im Bulk. Dieser Vorgang ist endotherm und macht sich bei Rotation des externen Magnetfeldvektors als Hysterese bemerkbar. Liegen NPs mit Abmessungen un-

terhalb des mittleren kritischen Domänedurchmessers vor, weisen diese nur eine magnetische Domäne pro Partikel auf. Oberhalb der Blockierungstemperatur folgt die Magnetisierung der NPs somit dem externen Feld mit vernachlässigbarer Remanenz und Koerzitivfeldstärke. Das Verhalten entspricht jetzt dem eines paramagnetischen Atoms, jedoch mit einer um den Faktor 10^4 höheren Absolutmagnetisierung, was mit dem Begriff „Superparamagnetismus“ sinnvoll zum Ausdruck gebracht wird. Als konkrete Materialien kommen elementare Metalle und Legierungen (z.B. Fe, Co, Ni, Co-Ni, Fe-Pt),^[166] klassische Eisenoxide (d.h. Fe_2O_3 , Fe_3O_4),^[167] aber auch Ferrite der Zusammensetzung MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$)^[168] in Frage.

Wie klassische Magnetpigmente können auch superparamagnetische NPs als magnetische Speicher Verwendung finden, wobei die Magnetisierung jedes Einzelpartikels als Informationsträger dient.^[169] So sind mit einer zweidimensionalen Anordnung von FePt-Partikeln, die einen Durchmesser von 3 nm und laterale Abstände von 6 nm aufweisen, prinzipiell Speicherdichten von 15–20 Terabits/inch² erreichbar.^[170] Neben der hohen Speicherdichte wäre für die praktische Anwendung eine Blockierungstemperatur (T_B) im Bereich der Umgebungsbedingungen vorteilhaft. Offensichtlich spielen Anordnung und Morphologie der NPs hierbei eine entscheidende Rolle. So steigt T_B bei kettenförmiger Anordnung superparamagnetischer $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -NPs von 80 K auf etwa 120 K.^[171] Cobalt-Partikel mit Hohlkugelstruktur zeigen sogar eine T_B von 180 K.^[172]

Suspendiert in hochviskosen Flüssigkeiten finden superparamagnetische NPs Anwendung als magnetische Flüssigkeit bzw. Ferrofluid (Abbildung 26).^[173] Derartige Ferrofluide können durch externe Magnetfelder in vielfältiger Weise manipuliert werden. So lassen sich Viskosität oder Strömungsgeschwindigkeit und -richtung gezielt verändern. Magnetische Flüssigkeiten folgen dabei dem externen Feld sehr schnell und mit vernachlässigbaren Reibungsverlusten. Diese

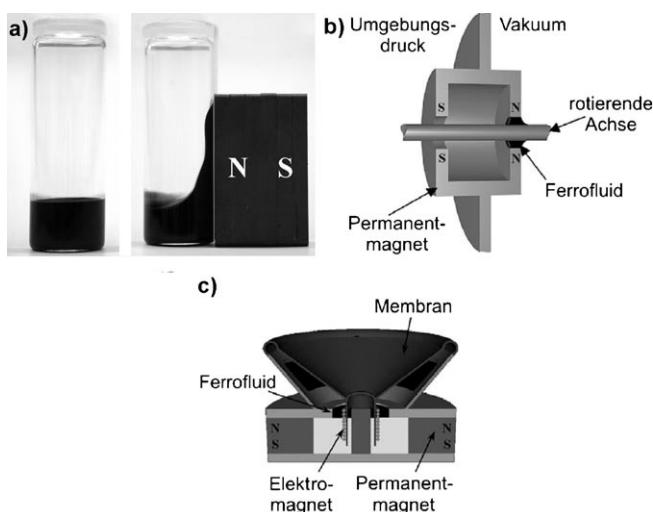


Abbildung 26. a) Magnetische Flüssigkeit; b,c) Anwendungen als Abdichtung um eine rotierende Welle (b) und als Kühlmedium in einem Lautsprecher (c) (modifizierte Wiedergabe von (a) und (b,c) aus Lit. [173] bzw. [174]).

Effekte macht man sich in Spezialpumpen, für schnelle Ventilschaltungen sowie in Form von Kühl- oder Dichtflüssigkeiten technisch bereits zunutze (Abbildung 26).

Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes (durch Permanentmagnete oder elektromagnetische Spulen) können magnetische NPs einfach und schnell aus einer Flüssigphase abgetrennt werden. Diese so genannte Magnetoseparation bietet einen eleganten Weg, sowohl die magnetischen NPs selbst als auch Substanzen, die auf der Oberfläche der NPs angedockt sind, gezielt aus einem Substanzgemisch oder einer Suspension abzutrennen. Die Abtrennung von Katalysatoren (vgl. Abschnitt 6.2), toxischen oder radioaktiven Metallen, Pharmazeutika oder sogar von Zellen verdeutlicht die Wirksamkeit dieses Vorgehens.^[175] Als konkretes Beispiel sei die Separation von Arsenspuren aus Trinkwasser genannt. So kann gelöstes Arsen (z. B. AsO₃³⁻) auf zugesetzten γ-Fe₂O₃- oder Fe₃O₄-NPs adsorbiert und nachfolgend durch Anlegen eines Magnetfeldes entfernt werden.^[176] Als weitere Beispiele können der auf Fe₃O₄-NPs immobilisierte Komplex [Ru(bi-nap-PO₃H₂)(dpen)Cl₂] (binap: 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl; dpen: 1,2-Diphenylethylenediamin) als Katalysator zur chiralen Hydrierung aromatischer Ketone^[177] oder die Abtrennung von Proteinen^[178] und Genen^[179] mit oberflächenfunktionalisierten Eisenoxid-NPs fungieren. Das An-docken magnetischer NPs an Proteine, Gene oder Zellen eignet sich aber nicht nur zur Abtrennung, sondern auch zu deren Nachweis, wobei durch magnetische Detektion Nachweisempfindlichkeiten bis zu 10 pm möglich sind. Werden schließlich Gold- oder Silber-NPs an magnetische NPs angedockt, erhält man Heterodimere mit Januskopf-artigen Eigenschaften,^[180] die sowohl über ihre magnetischen als auch über ihre optischen Eigenschaften detektierbar sind (vgl. Abschnitt 3.1).^[181] Eindrucksvolle Beispiele stellen hier Ag-Fe₃O₄- oder Fe₃O₄-Au-Fe₃O₄-Ensembles dar (Abbildung 27), die für molekularbiologische wie medizinische Fragestellungen von Interesse sind.^[182]

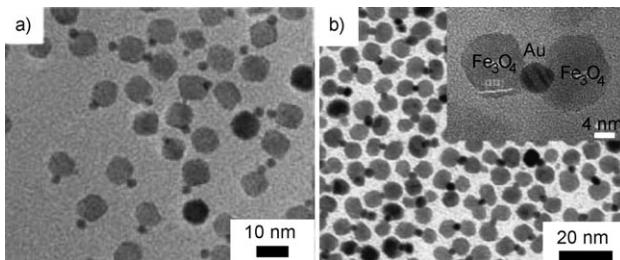


Abbildung 27. Heterodimere Ag-Fe₃O₄- und Fe₃O₄-Au-Fe₃O₄-Ensembles (modifizierte Wiedergabe von Lit. [182]).

Neben der für NPs typischen Neigung zur Agglomeration infolge der großen Oberflächen (vgl. Abschnitt 2.4), begünstigen im Falle magnetischer NPs die attraktiven magnetischen Wechselwirkungen die Agglomeration. Der Frage der Stabilisierung und Oberflächenfunktionalisierung kommt somit besonderes Gewicht zu. Hier haben sich Beschichtungen mit Tensiden oder Polymeren, SiO₂ oder Silikaten sowie mit amorphem Kohlenstoff bewährt.^[163,183] Darüber hinaus

können oxidationsempfindliche NPs wie elementares Eisen, Cobalt, Nickel oder Legierungs-NPs durch den gezielten Aufbau passivierender Oxidschichten oder durch Abscheidung von Edelmetallen auf der Oberfläche geschützt werden.^[163,166,184] Schließlich können magnetische NPs nicht nur wie zuvor beschrieben in einfacher Weise aus einem Dispersionsmedium separiert, sondern bei geeigneter Oberflächenstabilisierung nach Entfernen des externen Magnetfeldes auch ebenso leicht wieder redispersiert werden.

5.2. Magnetothermische Therapie und magnetische Kontrastmittel

Als besonders vielversprechend haben sich magnetische NPs inzwischen in der Molekularbiologie und Medizin gezeigt. Dies trifft insbesondere auf superparamagnetische γ-Fe₂O₃-, Fe₃O₄- und Fe-Partikel zu. Bei geeigneter Oberflächenfunktionalisierung, z.B. mit Antikörpern, gelingt es, diese *in vivo* spezifisch an Zellen (z.B. Tumorzellen) anzudocken oder in Zellen einzuschleusen. Die magnetischen NPs können dann mittels Kernspintomographie (MRI, magnetic resonance imaging) in Echtzeit und auf zellulärer Ebene nachgewiesen werden.^[185] Infolge der magnetischen NPs wird dabei die Spin-Spin-Relaxationszeit der umgebenden Wassermoleküle verkürzt, was mit einer erheblichen Kontrastverstärkung einhergeht.^[186] Insgesamt gelingt mithilfe magnetischer Kontrastmittel, ähnlich zu den schon diskutierten lumineszierenden Biomarkern (vgl. Abschnitt 3.3), ein diagnostischer Zugang zu Krankheitsbildern (z.B. Brust-, Darmkrebs) mit bislang ungeahnt hoher Ortsauflösung.^[187]

Neben der Diagnostik haben superparamagnetische Partikel aber auch in der Therapie – wiederum bevorzugt bei Tumorerkrankungen – zu vielversprechenden Resultaten geführt. Hierbei macht man sich zunutze, dass ein fluktuierendes magnetisches Feld zu einer geringen Erwärmung magnetischer NPs führt. Diese Wärme röhrt einerseits von der Neuorientierung der Magnetisierung der NPs (Néel-Relaxation) und andererseits von Reibungskräften der in der Flüssigphase rotierenden NPs her. Liegen schließlich magnetische NPs in größerer Konzentration vor, ordnen sich diese entsprechend ihrer Magnetisierung. Der Energieeintrag durch ein externes magnetisches Wechselfeld stört diese Ordnung und ist ebenfalls mit einer Wärmeentwicklung verbunden (Brown-Relaxation).^[163] Basierend auf den genannten Wechselwirkungen bietet die „magnetothermische Therapie“ vielversprechende Perspektiven.^[188] Werden γ-Fe₂O₃-, Fe₃O₄- oder Fe-NPs beispielsweise in Tumorgewebe appliziert, können diese durch ein externes magnetisches Wechselfeld erwärmt und ab Temperaturen von 40–42 °C ein zytotoxischer Effekt im unmittelbar benachbarten Gewebe herbeigeführt werden. Die generell schlechtere Thermoregulation des Tumorgewebes sowie die hohe Biokompatibilität der Eisenoxide begünstigen dieses Vorgehen zusätzlich. Klinische Studien zeigen gute Erfolge bei schwer operablen Glioblastomen, aber auch bei Prostata- oder Ösophaguskarzinomen (Abbildung 28). Ein besonderer Vorteil magnetischer NPs liegt schließlich in der Kombination von Diagnostik und Therapie. So kann die Kernspintomographie zunächst zur Tumorloka-

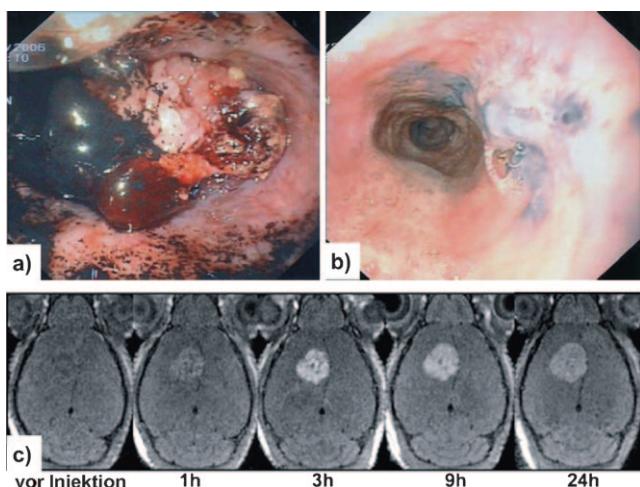


Abbildung 28. Magnetothermische Therapie am Beispiel eines Ösophaguskarzinoms mit injizierten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -NPs: a) vor und b) 7 Monate nach der Therapie; c) MRI-Bildgebung eines Brusttumors mit Herceptin-funktionalisierten MnO -NPs (modifizierte Wiedergabe von (a,b) und (c) aus Lit. [188a] bzw. [191a]).

lisierung und nachfolgend die magnetothermische Therapie zur Behandlung eingesetzt werden. Beschrieben wurden weiterhin Hybridpartikel, die einen eisenoxidhaltigen Kern und eine umgebende SiO_2 - oder Polymerhülle, die wiederum Wirkstoffe wie Doxorubicin oder HER2/neu-Antikörper enthält, vereinen. Auf diesem Wege können magnetische NPs über externe Magnetfelder sogar gezielt an einen spezifischen Wirkort geschleust und nachfolgend der Wirkstoff freigesetzt werden.^[189] Basierend auf superparamagnetischen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -NPs berichten schließlich Heeren et al. über die In-vivo-Beobachtung des Lipoprotein-Stoffwechsels in Echtzeit.^[190]

Neben superparamagnetischen Eisenoxiden haben auch andere Substanzen wie MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , MnO und FeCo Anwendung als magnetische Kontrastmittel gefunden (Abbildung 28).^[185,191] Vorteil der Eisenoxide bleibt jedoch deren hohe Biokompatibilität. Neben superparamagnetischen Materialien finden aber auch paramagnetische NPs in der Kernspintomographie Anwendung. Im Sinne eines hohen magnetischen Moments sind hier Seltenerdmetallverbindungen wie Gd_2O_3 bevorzugt.^[192] Nach entsprechender Oberflächenfunktionalisierung gelingt auch hier eine spezifische Anbindung der NPs an Tumorzellen und damit ein diagnostischer Befund mit hoher Ortsauflösung.

6. Nanopartikel in der heterogenen Katalyse

In der heterogenen Katalyse haben NPs als erstes maßgebliche technisch-wirtschaftliche Bedeutung erlangt (vgl. Abschnitt 2.2). Da einige Übersichten vorliegen,^[18] sollen hier aktuelle Aspekte der Synthesechemie, der umweltrelevanten Katalyse, der Photokatalyse sowie analytisch-methodische Ansätze vorgestellt werden.

6.1. Synthesechemie

Ausschlaggebend für die Verwendung von NPs in der Katalyse ist generell das große Oberfläche-Volumen-Verhältnis mit einer hohen Zahl katalytisch aktiver Zentren an der Oberfläche und vergleichsweise wenigen inaktiven, inneren Atomen (vgl. Abschnitt 2.1, Abbildung 2). Neben der Optimierung bekannter Katalysatoren durch Übertragung auf die Nanoskala ist die Steigerung von Effizienz und Selektivität Gegenstand der aktuellen Forschung. Aber auch neuartige Materialien und erhebliche Fortschritte in der analytischen Charakterisierung haben zu einem besseren Verständnis der Wechselbeziehungen zwischen Partikel-eigenschaften und katalytischer Aktivität beigetragen.^[193]

Insbesondere Edelmetalle sind infolge ihrer leichten Zugänglichkeit als Studienobjekte für verständnisorientierte Untersuchungen prädestiniert. Zugleich sind sie nach wie vor wirtschaftlich hochrelevant. Präparativ zugänglich sind nanopartikuläre Edelmetalle in der Regel durch einfache Reduktion der Metallsalze in Gegenwart geeigneter Stabilisatoren. Nachfolgend werden die NPs, die typische Durchmesser von 1–20 nm aufweisen, auf einem Trägermaterial (z.B. SiO_2 , Al_2O_3) fixiert. Als besonders wirkungsvoll haben sich in den letzten Jahren polymer- und dendrimerfunktionalisierte Edelmetall-NPs für eine Vielzahl an Reaktionen erwiesen.^[194] Dendrimere dienen dabei als effektive Template während der Keimbildung und ermöglichen die Bildung der NPs mit kontrollierter Größe und sogar definierter Zahl an Metallatomen. Da Dendrimere nur schwach an der Partikeloberfläche angebunden sind, bieten derart funktionisierte NPs gute Voraussetzungen zur Verifizierung der katalytischen Aktivität bzw. Selektivität bei unterschiedlicher Partikelgröße. Dies konnte am Beispiel von C-C-Bindungsknüpfungen in einer Suzuki-Kupplung mit dendrimer-stabilisierten Pd-NPs gezeigt werden.^[195] Überraschenderweise beobachtet man hier ein Ansteigen der katalytischen Aktivität bei sinkender Katalysatorkonzentration. Selbst bei „homöopathischen“ Konzentrationen von nur 1 ppm Pd werden Übergangszahlen (TONs, turnover numbers) von 540 000 erzielt.^[196] Eine ähnliche Korrelation mit der Partikelgröße wurde auch für die Selektivität bei der Hydrierung ungesättigter Alkohole beobachtet.^[197]

Neben der Größe spielt naturgemäß die Zusammensetzung nanopartikulärer Edelmetallkatalysatoren eine entscheidende Rolle. So gelingt eine Optimierung der CO-Oxidation durch Variation des Rh:Pt-Verhältnisses in Dimetall-NPs bei einer einheitlichen Größe von 9 ± 1 nm.^[198] Weiterhin zeigten Zaera et al. die bevorzugte Hydrierung von *cis*-Alkenen am Beispiel ungesättigter Fette und brachten diesen Befund mechanistisch mit dem Vorliegen von Pt(111)-Oberflächen in Verbindung.^[199] Somorjai et al. zeigen am Beispiel der CO-Oxidation, dass Kern-Schale-Strukturen mit Platin-Kern und mesoporöser SiO_2 -Hülle auch bei Temperaturen von 750°C keine maßgeblichen Sintereffekte zeigen bzw. die katalytische Aktivität auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt.^[200] Die vorgestellten Ansätze eröffnen insgesamt neue Möglichkeiten für ein rationales Design von Katalysatoren.^[201]

Gold – als Bulk für seine Reaktionsträgheit bekannt – hat in nanopartikulärer Form hohe Aufmerksamkeit als Redoxkatalysator erhalten.^[13, 46a, 202] Wirtschaftlich bedeutsam ist z.B. die Entwicklung selektiver Katalysatoren für die Reduktion funktionalisierter Nitroarene zu Anilinderivaten, welche wichtige Zwischenprodukte für Pharmazeutika, Herbizide, zahlreiche Polymere und Feinchemikalien sind.^[203] Schwierigkeit hierbei ist die selektive Reduktion der Nitrofunktion in Gegenwart anderer reduzierbarer funktioneller Gruppen. Hier konnten Serna et al. zeigen, dass Au-NPs auf TiO₂- oder Fe₂O₃-Trägern die Hydrierung funktionalisierter Nitroarene unter milden Reaktionsbedingungen mit hoher Selektivität katalysieren. So gelingt ein neuer Zugang zu Cyclohexanonoxim aus 1-Nitro-1-cyclohexen.^[204] Auch die Herstellung von Azoverbindungen ausgehend von Anilinderivaten und Nitroarenen gelingt.^[205] Ebenso hat sich nanopartikuläres Gold als effizienter Katalysator für Redoxreaktionen an olefinischen, sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen (z.B. Alkoholen, Ketonen) unter Erhaltung der Olefingruppen erwiesen.^[206]

Wegen der guten Zugänglichkeit von Gold-NPs mit unterschiedlicher Größe und Form (vgl. Abschnitte 2.2 und 4.1) spielen diese für den Verständnisaufbau großen- und form-abhängiger katalytischer Eigenschaften eine zentrale Rolle. So lassen sich polygonale Gold-NPs *in situ* durch Reduktion mit Citronensäure oder Citraten gänzlich ohne Verwendung von Tensiden oder Templayten unter milden Bedingungen herstellen. Die Partikelgröße kann dabei durch Variation der Eduktkonzentrationen gesteuert werden. Durch Zusatz von Metallionen wie Fe³⁺, Ni²⁺ oder Cu²⁺ gelingt zudem eine wirkungsvolle Kontrolle von Keimwachstum und Habitus der erhaltenen NPs. Verglichen mit sphärischen Partikeln zeigen hier polygonale Goldspezies eine außergewöhnlich hohe Aktivität bei der Reduktion von Nitrophenolen mit komplexen Borhydriden bzw. auch bei der aeroben Oxidation verschiedener Hexosen.^[207]

Obwohl nichtgeträgerte Gold-NPs in vielen Redoxreaktionen bereits sehr gute katalytische Eigenschaften aufweisen,^[208] greift eine Beschreibung der katalytischen Aktivität, die ausschließlich auf Partikelgröße und -morphologie basiert, beiträgerfixierten Partikeln in der Regel zu kurz. So wird z.B. in der goldkatalysierten CO-Oxidation Kohlenmonoxid offensichtlich auf den Goldpartikeln, Sauerstoff hingegen auf dem Trägermaterial CeO₂:La adsorbiert.^[209] Bereits die wenigen hier aufgeführten Beispiele machen deutlich, dass die Katalyse mit Gold-NPs unbestreitbar große Fortschritte gemacht hat. Insgesamt steht die Untersuchung der katalytisch aktiven Spezies und der Wechselwirkung zwischen Träger und Katalysator jedoch erst am Anfang. Diese Phänomene sind Gegenstand intensiver Diskussionen.^[210]

6.2. Umweltrelevante Katalyse

Ihre wohl größte Bedeutung haben nanopartikuläre Katalysatoren inzwischen in der umweltrelevanten Katalyse gefunden, die von der Abwasser- und Abgasreinigung bis hin zur photokatalytischen Wasserspaltung reicht. Als ein zen-

trales Anwendungsfeld mit höchster wirtschaftlicher Relevanz ist hier die Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren zu nennen. So enthalten die typischerweise in Kraftfahrzeugen eingesetzten Dreiwegekatalysatoren ausnahmslos Edelmetalle wie Pt, Pd oder Rh, die auf keramischen Trägern (z.B. Al₂O₃, Cordierit) aufgebracht sind.^[211] Die Legierungsbildung und das Oxidationsverhalten der Edelmetalle sind Gegenstand der Forschung mit dem Ziel, Aktivität und Lebensdauer der Katalysatoren zu steigern. Am Beispiel von Rh-NPs konnten Dosch et al. kürzlich erstmals die Formveränderung von NPs unter *In-situ*-Bedingungen, d.h. in realen Abgasen bei Betriebstemperaturen von 300°C, verfolgen. Basierend auf Röntgenbeugungsexperimenten mit Synchrotronstrahlungsquellen sowie mit hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopien wird die Bildung einer äußerst dünnen Oxidschicht von etwa drei Atomlagen als Ursache der Formveränderung angesehen (Abbildung 29).^[212] Energetisch ist die Bildung dieser Oxidschicht auf (001)- und (100)-Oberflächen besonders begünstigt, was mit dem Wachstum der Rh-Partikel unter Katalysebedingungen korreliert.

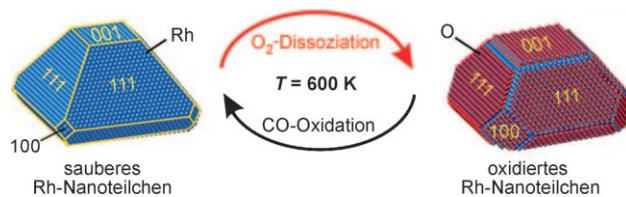


Abbildung 29. Veränderungen von Rh-NPs mit wachsenden (001)- und (100)-Oberflächen infolge der energetisch begünstigten Bildung einer Oxidschicht auf diesen Oberflächen (modifizierte Wiedergabe von Lit. [212]).

Neben der Abgas- sind nanopartikuläre Katalysatoren für die Abwasserreinigung von Bedeutung, so beispielsweise für eine umweltfreundliche Behandlung AOX-belasteter Abwässer (AOX: absorbierbare organisch gebundene Halogene). Diese Wässer können auch bei sehr geringen Konzentrationen an halogenierten Kohlenwasserstoffen durch reduktive Hydrodehalogenierung an nanopartikulärem Palladium in Gegenwart eines Wasserstoffspenders selektiv entfernt und in biologisch leicht abbaubare Substanzen überführt werden (Abbildung 30). Dazu wurde Palladium mit einem Gewichtsanteil von lediglich 0.15 % auf 20–30 nm großen

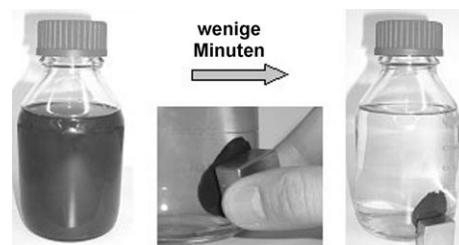


Abbildung 30. Magnetoseparation von Pd-Fe₃O₄-Kompositkatalysatoren zur Reinigung AOX-belasteter Abwässer (modifizierte Wiedergabe von Lit.[213]).

Fe_3O_4 -Partikeln aufgebracht, die nach der Abwasserbehandlung durch einfache Magnetoseparation wieder isoliert werden können (vgl. Abschnitt 5.1).^[213]

6.3. Photokatalyse

Photokatalytische Effekte beschichteter Oberflächen spielen seit vielen Jahren eine wichtige Rolle, wobei selbstreinigende, antimikrobielle und/oder beschlagsmindernde Eigenschaften im Vordergrund stehen (vgl. Abschnitt 7.1).^[214] Vielfältige Anstrengungen werden hier zur Steigerung der katalytischen Aktivität, insbesondere unter Ausnutzung des direkten Sonnenlichts, unternommen. Der klassische Photokatalysator – Titandioxid in Anatas-Modifikation – ist aufgrund seiner großen Bandlücke (3.2 eV) auf UV-Strahlung angewiesen, wirkt dann jedoch in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Hydroxylradikalen sehr stark oxidierend. Da mit TiO_2 beschichtete Oberflächen zudem eine photoinduzierte Hydrophilie zeigen, können adsorbierte Stoffe zusätzlich leicht abgespült werden. Zusammengekommen führen beide Effekte zu hervorragenden Selbstreinigungseigenschaften, was TiO_2 für Außenanwendungen zum meistverbreiteten Photokatalysator macht, der beispielsweise auf Dachziegeln, Fensterglas und generell auf Fassaden verwendet wird (Abbildung 31). Wiederum ist die optische Transparenz der NPs im sichtbaren Spektralbereich von entscheidender Bedeutung, um eine Eintrübung der Oberflächen durch Streuprozesse zu unterbinden (vgl. Abschnitte 2.2, 3.1 und 7.1).

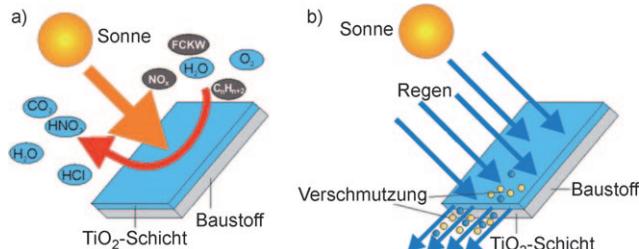


Abbildung 31. a) Photokatalytische und b) selbstreinigende Wirkung TiO_2 -beschichteter Fassadenoberflächen (modifizierte Wiedergabe von Lit. [215]).

Ausgehend vom klassischen Anatas wäre es im Sinne einer höheren katalytischen Aktivität vorteilhaft, den für die Photokatalyse relevanten Absorptionsbereich in den sichtbaren Spektralbereich hinein auszudehnen. Als vielversprechend erweisen sich in diesem Zusammenhang Komposite mit TiO_2 - und MnO_2 -NPs^[216] oder auch Nanoröhren.^[217] Alternativ können dotierte NPs wie $\text{ZnS}:\text{Ni}$ eingesetzt werden.^[218] Schließlich gibt es viele Ansätze, neuartige Verbindungen, die ihre Funktion bereits im sichtbaren Spektralbereich entfalten, für die Photokatalyse zu nutzen.^[219] So zeigt das als Libethenit bekannte Mineral $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ in Form von NPs mit Durchmessern um 20 nm hohe photokatalytische Aktivität.^[220] Unterschiedliche Partikelgrößen sind dabei durch Fällung in wässriger Phase unter Variation des pH-

Wertes leicht zugänglich. BiVO_4 -NPs, die unter ähnlichen Reaktionsbedingungen synthetisiert werden, zeigen eine deutliche Korrelation zwischen Partikelgröße bzw. -form und katalytischer Aktivität.^[221] Ähnliches wird für über Sol-Gel-Synthese erhältliche InNbO_4 - und Bi_2WO_6 -NPs berichtet.^[222] Der Nachweis der erhöhten photokatalytischen Aktivität der NPs gegenüber den jeweiligen Bulkmaterialien wird zumeist über das Zersetzungsvorverhalten organischer Farbstoffe (z.B. Methylenblau) im Vergleich zu geeigneten Referenzmaterialien (z.B. Degussa P25) geführt.

Neben der Materialselektion und -optimierung der Photokatalysatoren selbst, ist die Wechselwirkung mit dem Substrat für die technische Anwendung von großer Bedeutung (vgl. Abschnitt 7.1). Während thermisch stabile Substrate auf vielfältige Weise beschichtet und modifiziert werden können, unterliegt dies bei Kunststoffen gewissen Einschränkungen. Polyethylenfilme lassen sich in der Regel noch durch Tauchen in eine TiO_2 -Suspension und nachfolgende thermische Behandlung bei Temperaturen bis 180 °C mit einer stabilen, photokatalytisch aktiven Oberfläche versehen.^[223] Für viele andere Kunststoffe ist dieses Vorgehen nicht geeignet. In einem neuartigen Verfahren werden die Oberflächen von TiO_2 -NPs zunächst mit einem fluororganischen Silan funktionalisiert. Die Partikel können nachfolgend mittels Sprühbeschichtung bei 110 °C auf unterschiedlichsten Substraten aufgebracht werden. Basierend auf Partikelgrößen von 4–6 nm gelingt ein Zugang zu transparenten TiO_2 -Schichten mit hervorragenden photokatalytischen Eigenschaften.^[224]

Im Hinblick auf eine CO_2 -freie Energiegewinnung gilt Wasserstoff als einer der wichtigsten Energieträger der Zukunft. In diesem Zusammenhang ist die direkte Nutzung des Sonnenlichts zur Spaltung von Wasser zu einem zentralen Aspekt der Photokatalyse geworden. Obwohl seit der erstmaligen Beobachtung der photolytischen Wasserspaltung im Jahre 1972 durch Fujishima und Honda große Fortschritte erzielt wurden,^[225] ist die Effizienz der bislang bekannten Katalysatoren für eine wirtschaftliche Nutzung bei weitem nicht ausreichend. Nach wie vor ist TiO_2 wegen seiner geringen Materialkosten und seiner hohen physikalisch-chemischen Stabilität das aussichtsreichste Material, das durch geeignete Modifizierung weiter verbessert werden kann. So zeigen Stickstoff-dotierte TiO_2 -NPs eine sichtbare Absorption bis zu Wellenlängen von 600 nm in Verbindung mit einer erhöhten katalytischen Aktivität.^[226] Kohlenstoff-dotierte TiO_2 -Nanoröhren weisen gegenüber kommerziellen Referenzsubstanzen (z.B. Degussa P25) sogar eine 20-fach höhere Effizienz auf.^[227] Neuere Arbeiten nutzen $\text{TiS}_2@\text{TiO}_2$ -Kern-Schale-Strukturen, um – allerdings wiederum nur im UV-Bereich – gute photokatalytische Eigenschaften zu erzielen.^[228] Durch Austausch von Titan gegen Wolfram (etwa 30 %) in der Schale können die katalytischen Eigenschaften in begrenztem Rahmen weiter verbessert werden. Gegenstand der Untersuchung sind weiterhin nanopartikuläre TiO_2 -Filme, auf denen 1–5 nm große, stabilisierte $\text{IrO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Partikel aufgebracht werden. Auch hier kann eine photokatalytische Wasserspaltung im sichtbaren Licht beobachtet werden, allerdings wiederum nur mit vergleichsweise geringer Effizienz.^[229] Schließlich fanden Domen et al. mit einer Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x$ -

(N_{1-x}O_x) ($x=0\text{--}1$) einen Photokatalysator, der aufgrund seines Bandabstandes (2.56 eV) im sichtbaren Spektralbereich absorbiert. Dessen zunächst nur geringe katalytische Aktivität konnte nach Modifizierung mit einer Mischung aus nanopartikulärem Ruthenium- und Chromoxid beträchtlich gesteigert werden.^[230] Aktuelle Untersuchungen von Nocera et al. stimmen sehr hoffnungsvoll, da hier mit nanostrukturierten, nichtkristallinen Cobaltphosphatschichten die Wasserspaltung bei neutralem pH-Wert unter Standardbedingungen und mit nur geringer Überspannung der O_2 -Entwicklung aufgezeigt werden kann.^[231] Zusammengenommen lassen das zunehmende Verständnis der Reaktionsmechanismen und die Verfügbarkeit neuartiger Substanzen für die Zukunft auf effiziente Katalysatoren für die photokatalytische Wasserspaltung und damit auf einen wichtigen Beitrag zur künftigen Energieversorgung hoffen.

7. Veredlung von Werkstoffen und Werkstoffoberflächen

Die Modifizierung und Veredlung von Werkstoffen und Werkstoffoberflächen mithilfe von NPs zählen zu den Anwendungsfeldern, die bereits heute industriell große Bedeutung haben. Diese reichen von der Härtung, UV-Stabilisierung und Selbsteinigung bis hin zu Knochen- und Zahnersatzstoffen.

7.1. Veredlung von Werkstoffoberflächen

Zu den meistuntersuchten Merkmalen von NPs zählen ohne Zweifel ihre mechanischen Eigenschaften.^[232] Dies lässt sich auf Arbeiten von Gleiter et al. in den 1980er Jahren zurückführen, die voraussagten und auch zeigten, dass NPs und Bulkmaterial deutliche Unterschiede hinsichtlich Elastizitätsmodul, Härte oder Duktilität aufweisen.^[233] Hiervom ausgehend hat sich ein breites Spektrum von Anwendungen entwickelt, unter denen Oberflächenbeschichtungen eine maßgebliche Rolle spielen. Der Einsatz von NPs erlaubt dabei eine vielseitige Optimierung von Werkstoffen an anwendungsspezifische Randbedingungen und ermöglicht eine weite Modifizierung von Werkstoffeigenschaften.^[39] Um hohe Packungsdichten in polymeren Matrices zu erreichen, sind NPs mit sphärischem Habitus von Vorteil. Im Hinblick auf die gewünschten Eigenschaften ist zudem eine sorgfältige Anpassung von Partikelzusammensetzung, -größe und -form an den spezifischen Anwendungshintergrund erforderlich.

Polymernanokomposite als transparente Hartbeschichtung sind wirtschaftlich seit langem von größter Bedeutung (vgl. Abschnitte 2.2 und 3.1). Großer Bedarf besteht hier an einer Verbesserung der Kratzfestigkeit von Klarlacken unter Beibehaltung von Glanz, Transparenz und Beständigkeit gegenüber Chemikalien und Umwelteinflüssen. NPs sind hierfür prädestiniert und können in Kompositen infolge ihrer großen spezifischen Oberfläche die Polymerstruktur der Matrix verändern. So führen SiO_2 -NPs in Polyurethanlacken zu einer höheren Kratzfestigkeit und Abriebbeständigkeit. Essentiell für die Funktionalität der NPs ist dabei eine ge-

eignete Oberflächenausstattung, die beispielsweise durch Funktionalisierung mit ungesättigten, organischen Säuren gelingt. Diese werden zunächst durch Veresterung an die OH-terminierten Oberflächen der NPs angebunden und nachfolgend durch UV-initiierte radikalische Polymerisation mit der organischen Matrix vernetzt.^[234] Auf diese Weise können bis zu 40 Gew.-% NPs in Lackmatrices eingebaut werden. Das resultierende Komposit weist eine signifikante Steigerung von E-Modul, Vickers-Härte und Kratzfestigkeit unter Erhaltung der optischen Transparenz auf (Abbildung 32).^[235]

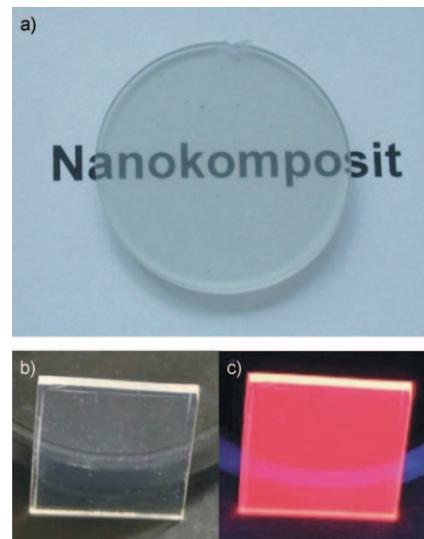


Abbildung 32. a) Transparente PMMA-Matrix mit 20 Gew.-% SiO_2 -NP-Anteil sowie b,c) PMMA-Matrix mit $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ -NPs an Tageslicht (b) und unter UV-Anregung (c) (modifizierte Wiedergabe von (a) und (b,c) aus Lit. [235] bzw. [242]).

Verwendet man hingegen Silane, silanartige Oligomere oder Polymere zur Funktionalisierung der Oberfläche von SiO_2 -NPs, bilden sich kovalente Siloxanbindungen aus, die in weiten pH- und Temperaturbereichen inert sind. Derartig funktionalisierte NPs lassen sich ebenfalls homogen in Lacke einbinden. Zusätzlich zur Erhöhung der Kratzfestigkeit wird hier ein verbesserter Verlauf der Lackformulierungen beobachtet, was auf eine geringere Oberflächenspannung zurückzuführen ist.^[236]

Aus ökologischen Gründen gewinnen gerade im Automobilbau UV-härtbare Lacks an Bedeutung. Neben SiO_2 -NPs kommen hier verstärkt Al_2O_3 -NPs zum Einsatz. Aufgrund des im Vergleich zur Polymermatrix höheren Brechungsindex ($n \approx 1.7$) bedingt die Verwendung von Al_2O_3 jedoch bereits in geringer Konzentration eine gewisse Eintrübung des Lackfilms. Verwendet man hingegen γ - AlO(OH) -NPs ($n \approx 1.6$) mit 10 nm Durchmesser, führt bereits ein Gewichtsanteil von 1 % zu einer deutlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix ohne Einschränkung bezüglich Glanz und optischer Transparenz.^[236] Ebenso kann durch Einbau von SiO_2 -PMMA-Kern-Schale-NPs (PMMA: Polymethylmethacrylat) mit 80–90 nm Durchmesser bei einem Gewichtsanteil von 5 Gew.-%

in PVC eine Verdopplung der Reißfestigkeit und Bruchdehnung erzielt werden.^[237] Als Funktionsfüllstoff in Kunststoffen werden schließlich die als Nanoclay bezeichneten Silicate Montmorillonit und Bentonit verwendet.^[238] Hintergrund ist hier wiederum die Verbesserung der mechanischen, aber auch der thermischen Eigenschaften gegenüber der reinen Matrix,^[239] wobei letztere aus unterschiedlichen Polymeren wie Polyethylen (PE), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyamiden (PA) bestehen kann.^[240] Zusätzlich zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der NP-Komposite wird häufig auch ein optimiertes thermisches Verhalten (z.B. hinsichtlich Entflammbarkeit, Schmelzverhalten, Zersetzungstemperatur, Rußentwicklung) beobachtet.^[241]

Neben der Einbettung von NPs zur Erhöhung von Härte und Kratzfestigkeit können auch lumineszierende NPs in Polymermatrices eingebettet werden. Diese erscheinen im Tageslicht vollständig transparent und farblos (vgl. Abschnitte 2.2, 3.1 und 3.3). Erst bei entsprechender Anregung (z.B. unter UV-Licht) zeigt sich die intensive Lumineszenz der NPs. Wesentlich für ein insgesamt transparentes Komposit ist, dass die NPs sowohl agglomeratfrei hergestellt als auch agglomeratfrei in die Matrix eingebettet werden. Größere Primärpartikel oder Agglomerate würden als deutlich sichtbare Streuzentren hervortreten und die optische Transparenz der Polymere signifikant herabsetzen. Sinnvollerweise sollten Partikel, die in ein hydrophobes/hydrophiles Polymer eingebettet werden, bereits während der Synthese eine entsprechende hydrophobe/hydrophile Oberflächenfunktionalisierung erhalten. Besonders elegant ist dabei die Verwendung von Monomervorstufen als Stabilisator und die Oberflächenfunktionalisierung der NPs in der Synthese. Derartige Partikel können dann unmittelbar während der Polymerisationsreaktion in den Kunststoff eingebaut werden. Auf diesem Wege gelingt beispielsweise eine agglomeratfreie Einbettung lumineszierender YVO₄:Eu-NPs mit einem Gewichtsanteil von bis zu 20 % in PMMA (Abbildung 32).^[242] Schließlich kann auch die UV-Stabilität von Kunststoffen durch Einbettung von TiO₂-NPs oder ZnO-NPs verbessert werden (vgl. Abschnitt 2.2)^[39,243] bzw. durch Einbau transparenter leitfähiger Oxide eine antistatische Wirkung erzielt werden (Abschnitt 4.2).^[244]

Selbst wenn Lacke und Polymere zu den am weitesten fortgeschrittenen Einsatzbereichen der NP-Komposite gehören, ist die NP-basierte Eigenschaftsverbesserung keineswegs hierauf beschränkt. Auch im Motorenbau, wo im Sinne der Gewichtsreduktion mehr und mehr Bauteile aus Aluminium-Silicium-Legierungen Verwendung finden, sucht man nach Wegen zu härteren und zugleich korrosionsbeständigeren Oberflächen. Ein Ansatz besteht in der Oberflächenmodifizierung der Werkstoffe mit Eisencarbid-NPs oder Eisenborid-NPs durch thermische Spritzbeschichtung. Die sich bildende glasartige Schicht, in die sehr harte, bis 500 nm große Kristalle eingelagert sind, geht mit einer signifikanten Härtung und einer deutlichen Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit einher. Somit könnten die Reibungsverluste heutiger Motoren deutlich verringert und ihre Laufzeit erhöht werden.^[245]

Auch im Bauwesen ist die Verwendung von NPs inzwischen fest verankert.^[215] Seit über 10 Jahren sind so genannte Easy-to-Clean-Beschichtungen auf dem Markt, welche die

Reinigung von Fassadenoberflächen (z.B. aus Kunststoff, Keramik, Stein, Beton) erheblich erleichtern. Diese als Lotus-Effekt bekannten Eigenschaften beruhen auf der Tatsache, dass nicht möglichst glatte, sondern im Gegenteil auf der Nanometerskala strukturierte Oberflächen besonders wasser- und schmutzabweisend sind.^[246] Zu diesem Zweck werden NPs so in eine Trägermatrix eingebettet, dass die resultierende Oberfläche eine Vielzahl nanoskaliger Noppen aufweist. Diese Noppen sorgen dafür, dass Wassertropfen und Schmutzpartikel nur minimalen Kontakt mit der notwendigerweise hydrophoben Oberfläche haben und somit leicht abperlen bzw. abgespült werden können. Ursächlich für den beobachteten Selbstreinigungseffekt ist die Erhöhung der Kontaktwinkel zwischen Wassertropfen und benetzter Oberfläche auf bis zu 170°.^[247] Inzwischen finden selbstreinigende Oberflächen auch als Antigraffitischutz, bei technischen Textilien, in der analytischen Chemie und in der Medizintechnik Anwendung.^[248] Typischerweise werden dabei organisch funktionalisierte Metalloxid-NPs (z.B. SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) durch Tauch- oder Sprühverfahren und anschließende Wärmebehandlung auf dem jeweiligen Substrat aufgebracht. Durch Variation der Ausgangskomponenten können ihre Eigenschaften zudem an die konkreten Anwendungsbedingungen angepasst werden.^[249] Neben der durch Fraktalisierung von Oberflächen erzielten Selbstreinigung (d.h. Lotus-Effekt) zeigen auch hydrophilisierte Oberflächen, die zu einer starken Spreitung von Wasserfilmen und damit einem schnellen Ablaufen führen, ein ähnliches Easy-to-Clean-Verhalten. Werden in diese Oberflächen z.B. ZrO₂-NPs eingebaut, lässt sich auch hier zugleich die Kratzfestigkeit der Schicht erhöhen.^[250]

Schließlich stellen medizinische Anwendungen einen wichtigen Bereich der Oberflächenmodifizierung und -veredlung mit NPs dar. Von hohem Interesse sind dabei Be- schichtungen mit antibakterieller Wirkung. Nach wie vor ist dies eine Domäne des Silbers, dessen antiseptische und desinfizierende Wirkung seit über 3000 Jahren bekannt ist. Die gezielte Synthese von Silber-NPs eröffnet hier vielfältige Einsatzmöglichkeiten (vgl. Abschnitt 3.1). So kann die Haf- tung und chemische Stabilität durch Einbetten von Silber-NPs in Polymermatrices verbessert werden, wobei die hohe Permeabilität des Polymers eine Diffusion von Silberionen an die Oberfläche und damit die Entfaltung der antibakteriellen Eigenschaften gewährleistet.^[251] Alternativ können amphiphil beschichtete Silber-NPs mit einer mesoporösen SiO₂-Hülle bedeckt werden (Abbildung 33).^[252] Neben Silber wurde auch für NPs anderer Zusammensetzung, wie beispielsweise MgO, über antibakterielle Wirkungen berichtet.^[253]

Als besonders einfach und kostengünstig erweist sich der Zugang zu Silber-NPs über eine neuartige Synthese in Pflanzenölen. Die so erhaltenen NPs können agglomeratfrei in biologisch abbaubare Anstrichfarben überführt werden und erhöhen deren Lagerfähigkeit.^[254] Eine besonders effiziente antibakterielle Wirkung zeigen 1–2 nm große Silber-NPs, die auf 20–50 nm großen Calciumphosphatpartikeln aufgebracht und als Komposit in Polymerfolien eingebettet werden. Die hohe antibakterielle Wirkung beruht offensichtlich darauf, dass Mikroorganismen einerseits Calcium als essentielles Element benötigen, unter diesen Bedingungen

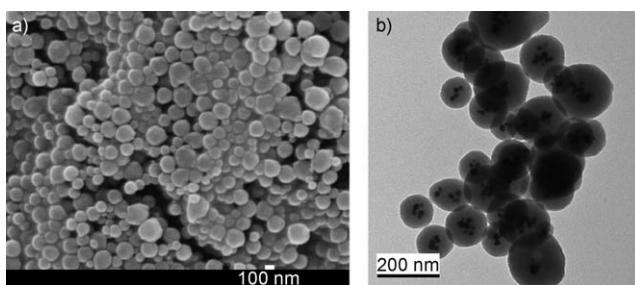


Abbildung 33. Elektronenmikroskopische Aufnahmen mesoporöser SiO_2 -Partikel (a) mit eingeschlossenen Silber-NPs (b) (modifizierte Wiedergabe von Lit. [252]).

andererseits aber auch die toxischen Silber-NPs aufnehmen.^[255]

Neben der antibakteriellen Wirkung kann aber auch der gegenteilige Effekt erwünscht sein, nämlich eine besonders leichte Ankopplung von Zellen an Oberflächen. Hier hat man im Bereich von Mikrolöchern in Zahnschmelz,^[256] bei der Wiederherstellung von Gewebe und der Wundheilung^[257] sowie bei der Beschichtung von Knochenersatzstoffen mit Calciumphosphat- und Apatit-NPs^[258] beachtliche Erfolge erzielt. Im letztgenannten Fall erleichtert z.B. eine Beschichtung von Titanimplantaten mit Apatit-NPs die Anbindung und das Wachstum von Knochenmarkzellen, da sowohl die Rauigkeit der beschichteten Oberfläche als auch ihre Zusammensetzung dem natürlichen Knochenaufbau nahekommen.

Als letztes Beispiel sei der Einsatz von NPs zu Brandschutzzwecken genannt, der sich einerseits auf flammhemmende und andererseits auf wärmedämmende Wirkungen bezieht. Als flammhemmende Beschichtung entzündlicher Materialien (z.B. Kunststoff, Holz, Papier, Textilen) sind Metallphosphate wohlbekannt und industriell seit vielen Jahren im Einsatz.^[259] Als weitere Stoffklasse haben in den letzten Jahren Polymernanokomposite zunehmendes Interesse gefunden. Hier werden Doppelschichthydroxide (LDHs, layered double hydroxides) des Aluminiums und Magnesiums verwendet, deren flammhemmende Wirkung als Bulkmaterial lange bekannt ist. Hiervon ausgehend gelang Zammarano et al. ein wichtiger Schritt mit LDH-Epoxid-Nanokompositen, die nicht nur flammhemmend, sondern sogar selbstverlöschend wirken.^[260]

Zur Erhöhung der Feuerfestigkeit können auch neuartige Brandschutzsysteme dienen, die in Form von Lacken oder Pasten auf brennbare oder temperaturempfindliche Materialien aufgebracht werden. Sind hierin beispielsweise SiO_2 - oder Al_2O_3 -NPs enthalten, bildet sich im Brandfall in kürzester Zeit eine keramische, durch Verbrennungsgase aufgeschäumte Schicht, die wärmedämmend wirkt und damit die Flammtemperatur bzw. Durchschlagstemperatur des darunter liegenden Substrats deutlich erhöht (Abbildung 34).^[215]

7.2. Veredlung von Bulkwerkstoffen

Neben der Verwendung von NPs zur Modifizierung und -veredlung von Oberflächen werden diese auch in Bulk-



Abbildung 34. Brandschutz auf Verglasungen durch Beschichtung auf Basis modifizierter SiO_2 -NPs, die im Brandfall einen formstabilen Schaum bilden (modifizierte Wiedergabe von Lit. [215]).

werkstoffe eingebaut und tragen hier zur Optimierung der Eigenschaften des resultierenden Kompositen bei. Hier liegen mehrere Übersichtsarbeiten vor,^[261] sodass die Diskussion kurz gehalten werden kann. Ein schon klassisches Anwendungsfeld sind NPs in keramischen Werkstoffen, um beispielsweise deren Zusammensetzung bzw. deren Sinter- und Gefügeeigenschaften zu kontrollieren und darüber hinaus die mechanischen und thermischen Eigenschaften zu optimieren.^[262] Da NPs zumeist als trockene Pulver verarbeitet werden, müssen diese zunächst sorgfältig deaggregiert werden. Dies kann in wässriger Phase mit Rotor-Stator-Systemen, Hochdruck- bzw. Ultraschallhomogenisatoren oder in Kugelmühlen erfolgen (vgl. Abschnitt 2.4).^[27,263] Die Vorbereitung der NPs hat dabei erheblichen Einfluss auf die Materialkennwerte der späteren NP-verstärkten Kompositwerkstoffe.^[264]

Bereits einfache Templaatsynthesen ermöglichen eine große Variationsbreite bei der Herstellung makroporöser Keramiken verschiedenster Gestalt und Zusammensetzung. Mithilfe amphiphiler organischer Moleküle können dabei Oxid-NPs (z.B. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) in Emulsionen stabilisiert, nachfolgend getrocknet und gesintert und auf diese Weise in makroporöse Keramiken mit bemerkenswerter mechanischer Festigkeit überführt werden.^[265] Aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften zählt hier ZrO_2 zu den wichtigsten Oxidkeramiken. Da die Eigenschaften bekanntermaßen eng an die jeweilige Modifikation des Zirconiumdioxids gebunden sind, gewinnen Kalzinierungstemperatur, mögliche Dotierungen und Partikelgröße besonderen Einfluss.^[34] Setzt man ZrO_2 -NPs mit Durchmessern um 5 nm ein, liefert die Kalzinierung bereits bei 800 °C nahezu quantitativ tetragonales ZrO_2 . Infolge der großen spezifischen Oberfläche (vgl. Abschnitt 2.1) tritt somit der Phasenübergang von monoklinem zu tetragonalem ZrO_2 gegenüber dem Bulk (1170 °C) bereits bei deutlich niedrigerer Temperatur auf.^[266]

Neben keramischen Kompositen gewinnen Metallmatrixnanokomposite (MMNCs, metal matrix nanocomposites) insbesondere in Automobilbau und Raumfahrt an Interesse.^[267] Diese Materialien enthalten neben der metallischen Matrix typischerweise keramische Einschlüsse mit Partikeldurchmessern, die von einigen Nanometern bis zu einigen hundert Mikrometern reichen können. Hintergrund ist wiederum die Optimierung der mechanisch-thermischen Eigenschaften. So kann die Härte von Si-Al-Legierungen durch Zusatz von lediglich 2 Gew.-% SiC um rund 50 % gesteigert werden. Als Herausforderung erweist sich dabei wie erwartet das homogene Dispergieren keramischer NPs in Metallschmelzen.^[39] Gute Erfolge erzielen hier Yang et al. durch Einsatz von Ultraschallsonden bei Temperaturen, die bis zu

100°C über dem Erstarrungspunkt der jeweiligen Schmelze liegen. Auf diesem Wege gelingt eine nahezu homogene Verteilung von Al_2O_3 -NPs mit Durchmessern um 10 nm in einer Aluminiummatrix.^[268] Unter der Voraussetzung einer homogenen Verteilung der NPs in der metallischen Matrix lassen diese Ansätze neuartige Werkstoffe mit sehr interessanten mechanisch-thermischen, aber auch korrosiven Eigenschaften erwarten.

8. Nanocontainer, molekulare Partikel und partikuläre Kristalle

Dieses letzte Kapitel reicht tief in die Grundlagenforschung hinein, bietet aber neuartige Materialformen und -strukturen und ein visionäres Potential für die Zukunft, das an künstliche Atome, ein gezieltes Design von Materialeigenschaften und sogar an eine formale Erweiterung des Periodensystems denken lässt.

8.1. Nanopartikuläre Hohlkugeln

Als morphologisch interessante Substanzklasse haben nanopartikuläre Hohlkugeln inzwischen vielfältiges Interesse gefunden. Der in den Hohlkugeln eingeschlossene Hohlraum eignet sich insbesondere im Sinne eines „Nanocontainers“ zum Einschluss, zum Transport und zur gezielten Freisetzung von Chemikalien oder Pharmazeutika. Aber auch im Hinblick auf andere Werkstoffeigenschaften wie die große spezifische Oberfläche, das geringe spezifische Gewicht oder die potentiell hohe mechanische Festigkeit können nanopartikuläre Hohlkugeln von Bedeutung sein.^[269]

Dargestellt werden nanopartikuläre Hohlkugeln zumeist über Templatmethoden. Voraussetzung hierfür sind nahezu monodisperse und agglomeratfreie NPs wie SiO_2 ,^[270] Metalle (z. B. Fe, Bi, Ag, Au),^[271] Quantenpunkte (z. B. CdSe)^[272] oder Polymerlatices,^[273] die als Templat fungieren. Auf diesen Templaten wird nachfolgend eine Hülle abgeschieden. Schließlich wird das Templat durch diese Hülle hindurch herausgelöst. Dies kann bei SiO_2 -Templaten mit verdünnter Flusssäure, bei Metall-NPs durch oxidierende Säuren oder bei Latices durch unpolare Lösungsmittel oder durch thermisches Ausbrennen erfolgen. Besonders elegant ist die reduktive Abscheidung eines edleren Metalls (z. B. Au) als Hülle bei gleichzeitiger Auflösung eines unedleren Templat (z. B. Bi, Ag).^[271] Voraussetzung für templatbasierte Strategien ist neben der Verfügbarkeit geeigneter Template deren spätere Herauslösbarkeit ohne Beschädigung der Hülle. Neben Templatmethoden gelingt in einigen Fällen auch eine Überführung kompakter NPs in nanopartikuläre Hohlkugeln durch Kirkendall-Reifung.^[274]

Im Hinblick auf die Ausnutzung der Containerfunktionalitäten haben sich schließlich Mikroemulsionstechniken als vorteilhaft herausgestellt. Hier können unterschiedliche Substanzen als kristalline Hülle um eine Wasser- bzw. Ölphase enthaltende Micelle, die als flüssiges Templat dient, aufgebaut werden (Abbildung 35).^[275] Größe und Wandstärke der Hohlkugel können dabei unmittelbar während der Syn-

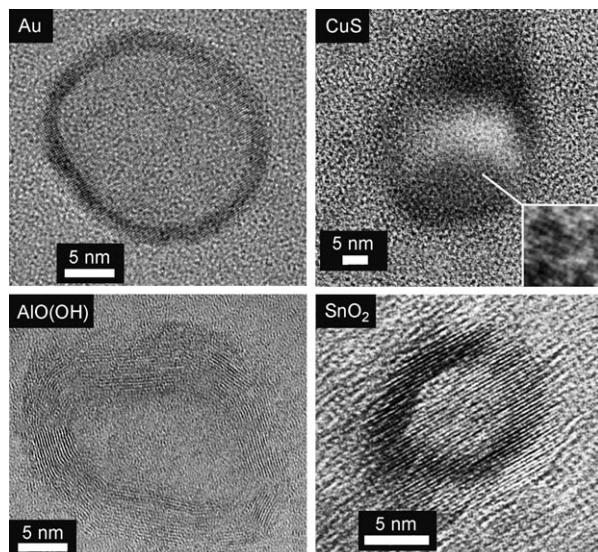


Abbildung 35. Nanopartikuläre Hohlkugeln unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung (modifizierte Wiedergabe von Lit. [276]).

these über die Micelleneigenschaften eingestellt werden. Ferner können unterschiedlichste Substanzen (z. B. anorganische Salze, organische Moleküle, Biomoleküle) in den Micellen gelöst und nach Synthese der Hohlkugelwand eingeschlossen werden. Dies wurde an Beispielen wie KSCN, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Phenylalanin, Quercetin und Rhodamin verifiziert.^[276] Die hohe Variabilität bezüglich des Wandmaterials wie auch der Inhaltsstoffe stellt sich dabei als besondere Stärke des Mikroemulsionsansatzes heraus. Neben einfachen Hohlkugeln sind über unterschiedliche Synthesewege schließlich sogar rasselartige Strukturen darstellbar, wobei eine Hohlkugel wiederum kompakte Partikel enthält.^[269] Diese Strukturen sind bislang jedoch als mesoskopisch anzusprechen und weisen Abmessungen von zum Teil deutlich über 100 nm auf.

Erste Untersuchungen zeigen, dass nanopartikuläre Hohlkugeln sehr interessante Materialeigenschaften aufweisen können. So haben sich SnO_2 - oder Si-Hohlkugeln als vielversprechende Elektrodenmaterialien in Lithiumionenbatterien herausgestellt (vgl. Abschnitt 4.3).^[277] TiO_2 -Hohlkugeln zeigen sich als sehr aktive Photokatalysatoren (Abschnitt 6.3).^[278] Au-, Pt- oder Pd-gefüllte Hohlkugeln eignen sich als Katalysatoren und zeigen eine gewisse Speicherfähigkeit für Wasserstoff.^[279] Schließlich können Hohlkugeln als medizinische Kontrastmittel oder zum Transport und zur gezielten Freisetzung von Medikamenten eingesetzt werden.^[280] In vielen Fällen handelt es sich bei den genannten Beispielen bislang jedoch um mesoskalige Hohlkugeln. Schließlich sind die mechanischen Eigenschaften höchst interessant. Die prinzipiell hohe Druckstabilität kugelförmiger Hohlkörper ist in Form evakuierbarer Rundkolben wohlbekannt. Eine entsprechende Stabilität konnte von Alivisatos et al. kürzlich auch für CdS-Hohlkugeln *in situ* nachgewiesen werden. Diese hielten trotz erheblicher Deformation Scherspannungen bis zu 2.2 GPa stand.^[281] Damit sind Hohlkugeln auch als mechanisch hochstabile Werkstoffe bei gleichzeitig geringem spezifischem Gewicht sehr vielversprechend.

8.2. Molekulare Partikel

Wissenschaftlich von höchstem Reiz ist der Übergang vom Atom oder Molekül zum Festkörper auf der Größen- skala der NPs. So kennt man inzwischen Moleküle mit Durchmessern von einigen Nanometern, deren Kern als Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Festkörpern aufgefasst werden kann und deren Hülle aus Liganden besteht, die diesen Kern absättigen.^[282] Diese ligandenstabilisierten Cluster entsprechen einerseits kleinsten NPs, andererseits stellen sie Moleküle mit definierter Zusammensetzung und röntgenstrukturanalytisch bestimmter Struktur dar. Ausgehend vom prominenten Au_{55} -Cluster in $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$, der 1981 von Schmid et al. vorgestellt wurde,^[283] kennt man aktuell die größten Vertreter einerseits von Edelmetallen (z.B. $[\text{Pd}_{145}(\text{CO})_x(\text{PEt}_3)_3]$ mit $x \approx 60$)^[284] und Hauptgruppenmetallen (z.B. $[\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Li}_6\text{Br}_2(\text{thf})_2]$)^[285] sowie andererseits von Übergangsmetallociden (z.B. $(\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368-\text{O}}]_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x \approx 1000$)^[286] und Übergangsmetallchalkogeniden (z.B. $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}]$).^[287] Kristallzucht und Strukturlösung dieser zum Teil einige tausend Atome enthaltenden Verbindungen sind naturgemäß eine besondere Herausforderung, insbesondere wenn Ligandenhülle und Partikelkern zudem partielle Fehlordnung aufweisen. Letztere wird unter anderem mit einem erhöhten Laplace-Druck im Inneren des Partikelkerns in Zusammenhang gebracht.^[287] Zur Absicherung und zum Verständnis der jeweiligen Strukturen haben sich neben der Einkristallstrukturanalyse hochauflösende Massenspektrometrie und quantenmechanische Rechnungen basierend auf dichtefunktional-theoretischen Ansätzen als wirkungsvoll erwiesen. Neben großen Metallclustern gelingt mit Beispielen wie $[\text{Cu}_{40}\text{Sb}_{21}(\text{PMo}_3)_{16}]$ oder $(\text{PPh}_4)_2[\text{Bi}_{10}\text{Cu}_{10}(\text{SPh})_{24}] \cdot 0.5\text{DME}$ inzwischen auch ein Zugang zu „molekularen“ Legierungen.^[288]

Im Hinblick auf ihre Eigenschaften zeigen insbesondere Clustermoleküle der Übergangsmetallchalkogenide ein Verhalten, das demjenigen der Quantenpunkte entspricht (vgl. Abschnitt 3.3). So zeigen Metallchalkogenidcluster ebenfalls Lumineszenz, wobei die Wellenlänge der Emission jedoch nicht über den Durchmesser des Clusterkerns, sondern durch die jeweilige Ligandenhülle bestimmt wird.^[289] Der innere Durchmesser der Cluster kann mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt werden und liegt beispielsweise für $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}]$ bei rund 5 nm.^[287] Der innere ligandenfreie Clusterkern weist dabei häufig Strukturmotive auf, die den elementaren Metallen bzw. den binären Metallchalkogeniden (z.B. M_2X mit $\text{M}: \text{Cu}, \text{Ag}; \text{X}: \text{S}, \text{Se}$) im Festkörper entsprechen (Abbildung 36). In einigen Fällen kann durch Thermolyse die Ligandenhülle unter Bildung „nackter“ NPs sogar entfernt werden. Dies konnten Fenske et al. an Beispielen wie $[\text{Cu}_{26}\text{Se}_{13}(\text{PEt}_2\text{Ph})_{14}]$, $[\text{Cu}_{44}\text{Se}_{22}(\text{PEt}_2\text{Ph})_{18}]$, $[\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}(\text{PEt}_2\text{Ph})_{23}]$ und $[\text{Cu}_{140}\text{Se}_{70}(\text{PEt}_2\text{Ph})_{34}]$ zeigen.^[290] Allerdings tritt eine gewisse Reifung der ursprünglich 1–3 nm großen Clusterkerne ein, sodass nach der Thermolyse monodisperse $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ -NPs mit einem Durchmesser von 15 nm vorliegen.

Molekulare Partikel können schließlich als Modellsubstanzen für das grundlegende Verständnis von Elementarreaktionen und Reaktionsmechanismen dienen. So konnten

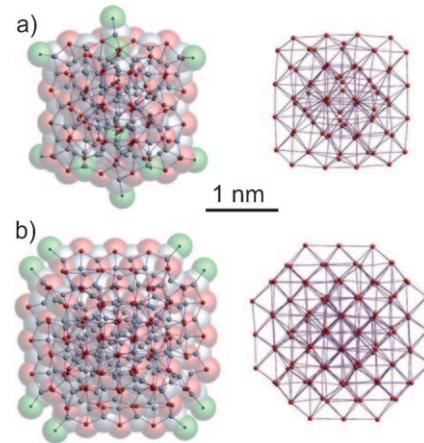


Abbildung 36. Struktur der Ag-Se-P-Clusterkerne in a) $[\text{Ag}_{114}\text{Se}_{34-}(\text{SetBu})_{46}(\text{PtBu}_3)_4]$ und b) $[\text{Ag}_{172}\text{Se}_{40}(\text{SenBu})_{92}(\text{dppp})_4]$ mit den jeweiligen Se-Teilgittern (Ag blau, Se rot, P grün, modifizierte Wiedergabe von Lit. [282b]).

Schnöckel et al. am Beispiel von Aluminiumclustern zeigen, dass die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Oxidation vom Spin-Zustand des O_2 -Moleküls und der Zahl der Aluminiumatome im Cluster abhängt.^[291] Im Sinne des Verständnisaufbaus können Cluster wie $[\text{Ga}_{24}\text{Br}_{18}\text{Se}_2]$ als Modell für die Photoleitfähigkeit in GaSe dienen. Aluminium- bzw. Galliumcluster unterschiedlicher Zusammensetzung tragen zum Verständnis von Keimbildungsprozessen in Metalldämpfen oder von Bindungsverhältnissen in Clustern mit magischen Elektronenzahlen (z.B. Jellium-Cluster) bei.^[292] Schließlich zeigen sich auch bei molekularen Partikeln wiederum Eigenschaften, die typischerweise bei Bulkmetallen und -legierungen zu finden sind. So konnte im Falle von Verbindungen mit isolierten $[\text{Ga}_{84}]^{4-}$ -Clustern überraschend Supraleitung mit einer Sprungtemperatur von etwa 7 K beobachtet werden.^[293]

8.3. Partikuläre Kristalle

Neben den zuvor diskutierten „molekularen Partikeln“ haben auch „partikuläre Kristalle“ bzw. als Superkristalle bezeichnete dreidimensional-periodische Anordnungen von NPs in den letzten Jahren völlig neue Perspektiven eröffnet.^[294] Die Kristallisation von NPs mit hohem Brechungsin- dex hatten wir unter dem Begriff der photonischen Kristalle bereits in Abschnitt 3.2 besprochen.^[60] Hier wenden wir uns komplexeren Anordnungen zu, in denen NPs unterschiedlichster Zusammensetzung als Gitterbausteine fungieren und Strukturen nach dem Muster dichtester Kugelpackungen bilden. Wie bei den photonischen Kristallen beschrieben setzt ein Bottum-Up-Ansatz auch hier eine enge Größenverteilung der NPs (d.h. mit Abweichungen < 5 % vom mittleren Partikeldurchmesser) und eine präzise Kontrolle der Wachstumsbedingungen voraus. Superkristalle sind inzwischen mit NPs unterschiedlichster Größe und Zusammensetzung zugänglich. Dabei kann es sich um Oxide (z.B. SiO_2 , ZnO , BaCrO_4), Quantenpunkte (z.B. CdSe), Hauptgruppenele-

mente (z. B. Se), Metalle oder Legierungen (z. B. Ag, Au, Pd, Bi, FeCo) handeln (Abbildung 37).^[295]

Neben Packungen einer Partikelsorte kennt man solche unterschiedlicher Partikel. Diese folgen zum Teil wiederum

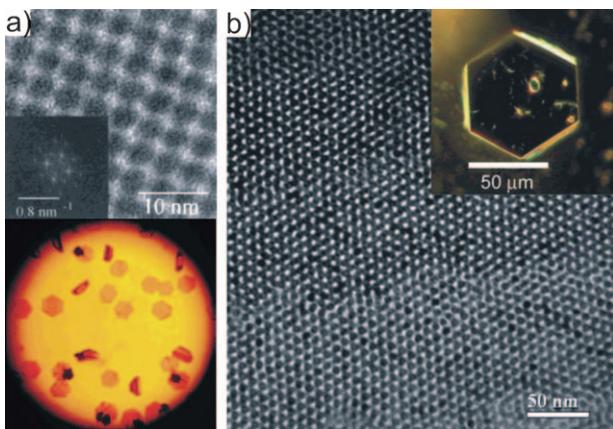


Abbildung 37. Superkristalle bestehend aus a) CdSe-NPs und b) Au-NPs (modifizierte Wiedergabe von (a) und (b) aus Lit. [295d] bzw. [295f]).

bekannten Packungsmustern und bilden in Abhängigkeit von den jeweiligen Partikelradien und den vorliegenden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen Strukturen von Ionenkristallen oder Legierungen nach.^[296] So kristallisieren Ag-, Au-, Pd-, γ -Fe₂O₃-, PbS- und PbSe-NPs unterschiedlicher Größe durch Cokristallisation im NaCl-, CsCl-, AlB₂-, MgZn₂-, MgNi₂-, Cu₃Au-, Fe₄C, CaCu₅-, CaB₆- oder NaZn₁₃-Typ, aber auch in anderen Strukturtypen (Abbildung 38).^[297]

Herausforderung bei der Realisierung derartiger Superkristalle ist eine gezielte Kristallisation der NPs, die neben einer monodispersen Größenverteilung eine definierte Oberflächenfunktionalisierung und eine präzise Kontrolle der Bedingungen für die Selbstorganisation der NPs erfordert.^[294] Alternativ zu Methoden, die auf einem kontrollierten, langsamen Verdampfen der Dispersionsphase beruhen, haben sich inzwischen Partikelabscheidungen unter Ausnutzung elektrischer oder magnetischer Felder als sehr erfolgreich herausgestellt.^[298] Neben dem ästhetischen Reiz der Superkristalle geben ihre Eigenschaften Anlass zu vielfältigen Erwartungen, da mit der periodischen Anordnung der NPs eine periodische Änderung der chemisch-physikalischen Eigenschaften im partikulären Kristall einhergeht. Dies hatten wir am Beispiel photonischer Kristalle (vgl. Abschnitt 3.2) bzw. magnetischer Speicher (Abschnitt 4.1) bereits diskutiert. Je nach Auswahl der NPs können sich prinzipiell aber auch elektrische Leitfähigkeit, Dichte, thermische Ausdehnung oder Austrittsarbeit periodisch ändern, woraus ein nicht absehbares Potential für ein gezieltes Material- und Eigenschaftsdesign resultiert. NPs treten dabei nicht nur strukturell, sondern auch im Hinblick auf die Materialeigenschaften an die Stelle von Atomen und Molekülen. Diese „künstlichen Atome“ kann man als Erweiterung des Periodensystems bis auf die Nanometerskala und sogar darüber

hinaus auffassen. Die Realisierung periodischer Anordnungen gelingt inzwischen nicht nur durch Cokristallisation unterschiedlicher NPs, sondern auch mit Molekülclustern unterschiedlicher Zusammensetzung. Dies konnte beispielsweise mit [Au₈(PPh₃)₈](C₆₀)₂ belegt werden (Abbildung 39).^[299] Die Verbindung kristallisiert im AlB₂-Typ und besteht aus kationischen Goldclustern und Fullerid-Anionen.

Insgesamt zeigen die Beispiele der molekularen Partikel und partikulären Kristalle wie sehr die Grenzen zwischen klassischer Molekülchemie und klassischer Festkörperchemie verwischen. Auf die Verbindungen, Strukturen und Eigenschaften, die in Zukunft aus diesem Gebiet noch erwachsen, kann man nur gespannt sein.

9. Quo vadis Nanopartikel?

Inzwischen finden NPs industriell vielfältige Anwendungen, insbesondere zur Modifizierung und Veredlung unterschiedlichster Substrate und Werkstoffe. Dies reicht von der Härtung und UV-Stabilisierung bis zu selbstreinigenden oder antimikrobiellen Oberflächen. Auch in der heterogenen Katalyse haben NPs ein breites Einsatzfeld gefunden, das von der klassischen Synthesechemie bis zur Photokatalyse reicht. Mit Modellsubstanzen kann hier ein grundlegendes Verständnis katalytischer Reaktionen aufgebaut werden. Vielfach stehen NPs an der Schwelle zu einer breiten Anwendung. Hierzu zählt der Einsatz lumineszierender, plasmonischer und magnetischer NPs in der Molekularbiologie und der medizinischen Diagnose und Therapie. Aber auch nanopartikuläre Farbpigmente und Leuchtstoffe, transparente leitfähige Oxide und magnetische Flüssigkeiten sind hier zu nennen. Im Bereich funktionalisierter Dünnschichten sind NPs essentiell für die fortschreitende Miniaturisierung und den ressourcenschonenden Einsatz von Materialien, was insbesondere im Bereich der druckbaren Elektronik von größter Bedeutung ist und hier von flexiblen elektronischen Schaltelementen, Leuchtdioden und Bildschirmen bis zu Farbstoffsolarzellen und magnetischen Speichern reicht.

Als Zugang zu hochwertigen NPs ist die Materialsynthese von essentieller Bedeutung, da hier die Qualität der Materialeigenschaften und die Güte der späteren Funktion geprägt werden. In vielen Fällen stellen Syntheseaufwand und Materialkosten derzeit noch Einschränkungen für die Verwendung von NPs dar. Das experimentelle Parameterfeld ist dabei höchst komplex und umfasst klassische Syntheseparameter (z. B. Art der Ausgangsverbindungen, Konzentration, Temperaturlösung) und Fragen der Kolloidchemie (z. B. Keimbildung und Keimwachstum, Stabilisierung und Funktionalisierung von Oberflächen). Viele weitere Aspekte aus Chemie, Physik, Biologie, Materialwissenschaften bis hin zu Fachrichtungen wie den Ingenieurwissenschaften oder der Medizin spielen eine wichtige Rolle. Der hohe Grad an Interdisziplinarität ist insgesamt ein prägendes Merkmal der Nanowissenschaften und der Nanotechnologie und trägt sehr zur Faszination des Forschungsgebiets bei.

Auch wenn dieser Aufsatz keine Technologiefolgenabschätzung für NPs zum Ziel hat, scheint eine kurze Einschätzung angebracht. Wie jedes neuartige Forschungsgebiet

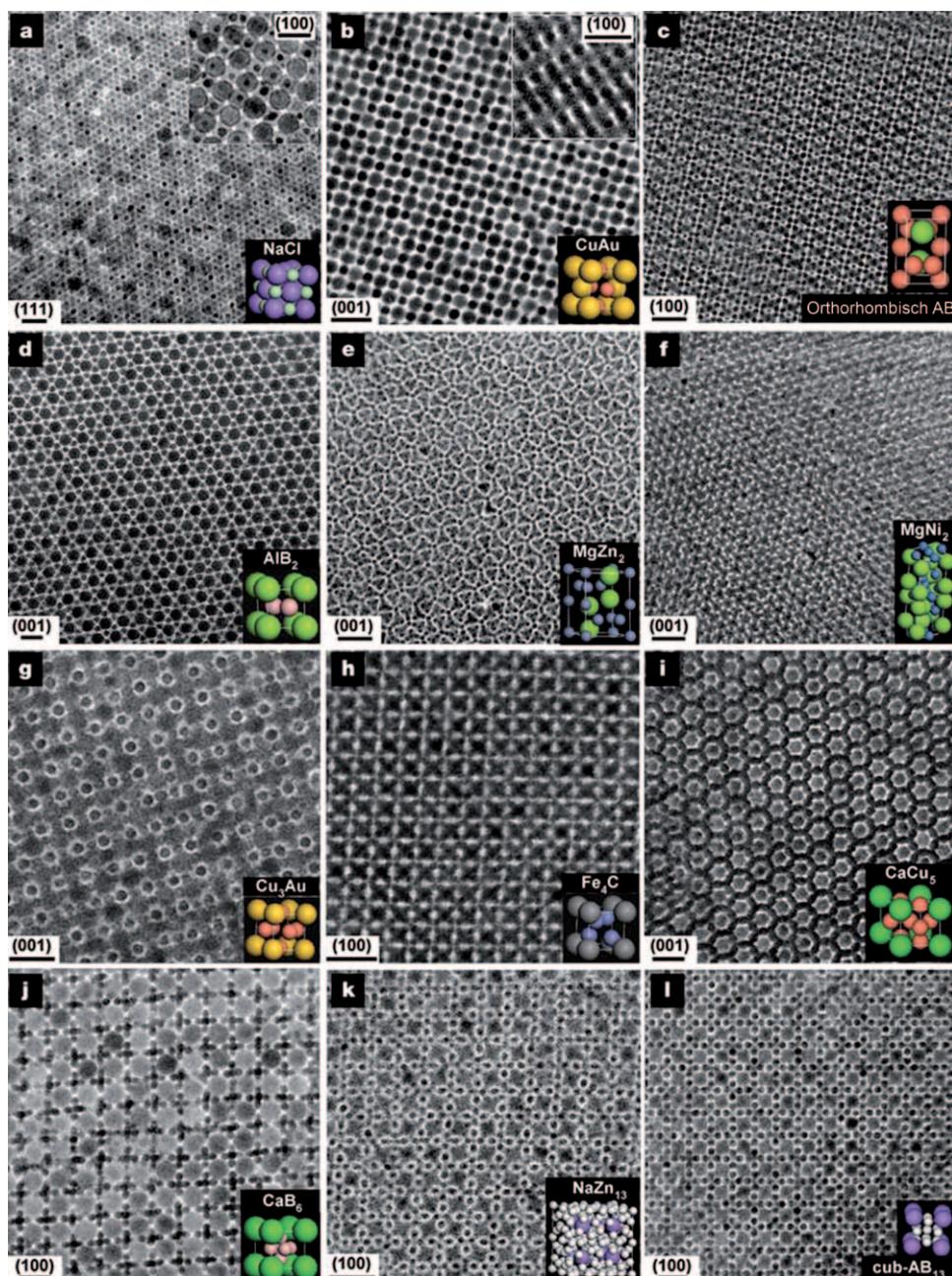


Abbildung 38. Cokristallisation von a) γ -Fe₂O₃- und Au-NPs (13.4 bzw. 5.0 nm), b) PbSe- und Au-NPs (7.6 bzw. 5.0 nm), c) PbSe- und Pd-NPs (6.2 bzw. 3.0 nm), d) PbS- und Pd-NPs (6.7 bzw. 3.0 nm), e) PbSe- und Pd-NPs (6.2 bzw. 3.0 nm), f) PbSe- und Pd-NPs (5.8 bzw. 3.0 nm), g) PbSe- und Au-NPs (7.2 bzw. 4.2 nm), h) PbSe- und Pd-NPs (6.2 bzw. 3.0 nm), i) PbSe- und Au-NPs (7.2 bzw. 5.0 nm), j) PbSe- und Pd-NPs (5.8 bzw. 3.0 nm), k) PbSe- und Ag-NPs (7.2 bzw. 4.2 nm), l) PbSe- und Pd-NPs (6.2 bzw. 3.0 nm) zu Superkristallen mit unterschiedlichsten Packungsmustern (Skala: a–c, e, f, i–l: 20 nm; d, g, h: 10 nm; modifizierte Wiedergabe von Lit. [297]).

und jede neuartige Technologie werfen Nanowissenschaften und Nanotechnologie Fragen bezüglich ihrer Risiken auf. Zwei – wenn auch pauschale – Gesichtspunkte verdienen im Sinne einer vorurteilsfreien Bewertung Berücksichtigung: 1) Bereits heute sind die „Nanowissenschaften“ enorm vielfältig und komplex hinsichtlich der Materialien, Synthesen, Verarbeitungstechniken und Eigenschaften. Eine Subsummierung auf „das Nanomaterial“ ist somit wenig sinnvoll. 2) Eine

Schließlich lassen molekulare Partikel und partikuläre Kris- talle sogar an eine formale Erweiterung des Periodensystems der Elemente mit kolloidalen „Superatomen“ denken. Überraschungen sind vorprogrammiert und die Essenz der Wissenschaft.

Insgesamt lässt sich diese Übersicht treffend durch eine Formulierung des Nobelpreisträgers Richard Feynman resümieren, die zu ihrer Zeit visionär war, inzwischen vielfach

Bagatellisierung von Risiken ist ebenso wenig hilfreich wie deren Dramatisierung, insbesondere solange keine fundierten Daten vorliegen, und in Anbetracht der Neuartigkeit des Forschungsgebiets auch noch nicht vorliegen können. Während einige NPs (z.B. Au, Ag, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) seit vielen Jahren technische Verwendung finden und daher wohlbekannt sind, können neuartige NPs naturgemäß erst Gegenstand der gegenwärtigen Untersuchung sein.^[300] Die dezidierte Bewertung erfordert allerdings sowohl Zeit als auch Geld.

Außer Frage steht aus heutiger Sicht, dass NPs entscheidende Beiträge für die zukünftige wirtschaftliche und gesellschaftliche Entwicklung liefern können und werden. Die diskutierten Beispiele von Solarzellen, Thermoelektrika, Lithiumionenbatterien, Brennstoffzellen und photokatalytischer Wasserspaltung zeigen eindrucksvoll die Beiträge zu neuen Konzepten der Energiespeicherung und -umwandlung. In der Molekularbiologie und Medizin bieten sich völlig neue Perspektiven der Diagnostik und Therapie, die bis auf das Niveau von Einzelzellen und Molekülen hinabreichen. Beispiele wie Nanocontainer, partikuläre Moleküle und Superkristalle zeigen, dass grundsätzlich neuartige Materialien zugänglich sind, die neue Eigenschaften und Anwendungen und ein gezieltes Design von Materialien auf der Nanoskala erwarten lassen.

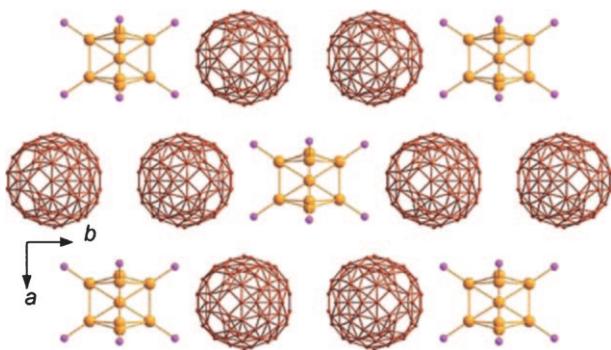


Abbildung 39. Kristallstruktur von $[Au_8(PPh_3)_8](C_{60})_2$ mit $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$ -Kationen und $(C_{60})^-$ -Anionen entlang [001] (zur Übersichtlichkeit ohne PPh_3 -Liganden dargestellt, modifizierte Wiedergabe von Lit. [299]).

zitiert und auch aus heutiger Sicht immer noch hochaktuell ist: „*There is plenty of room at the bottom*“.^[301] Ohne Zweifel kann man „*still*“ und „*tremendous*“ einfügen.

Die Autoren danken Dr. Reiner Bappert und Klaus Luginsland (Landesmuseum für Technik und Arbeit, Mannheim) sowie Gerd König, Susanne Ernst, Saskia Becht und Jens Treptow (Karlsruhe) für die Anfertigung vieler Photos. Timothy Slater (Augsburg) danken wir für die Anfertigung der Übersetzung ins Englische und Anette Baust (Karlsruhe) für vielfältige Arbeiten und Korrekturen am Manuskript. Schließlich danken wir Dr. Christiane Feldmann-Leben für vielfältige Anregungen. Finanziell wurden diese Arbeiten unterstützt durch das Centrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) am Karlsruher Institut für Technologie, die Karlsruher Schule für Optik und Photonik (KSOP), das Karlsruher Institut für Technologie (KIT) sowie das Land Baden-Württemberg.

Eingegangen am 6. Juni 2009

Online veröffentlicht am 27. Januar 2010

- [1] Erste Übersichten in: a) K. H. Bennemann, J. Koutecky, *Small Particles and Inorganic Clusters*, North Holland, Amsterdam, **1985**; b) M. D. Morse, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1049; c) P. Jena, B. K. Rao, S. N. Khanna, *Physics and Chemistry of Small Clusters*, Plenum, New York, **1986**; d) A. Henglein, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861.
- [2] The American Chemical Society, *Program package Scifinder*, Washington, **2009**.
- [3] W. Goffman, V. A. Nevil, *Nature* **1964**, 204, 225.
- [4] Aktuelle Übersichten in: a) *The Chemistry of Nanomaterials* (Hrsg.: C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025; c) D. Vollath, *Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [5] Aktuelle Übersichten in: a) G. A. Ozin, A. C. Arsenault, *Nanochemistry*, RSC Publishing, Cambridge, **2005**, S. 167; b) M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 387; c) V. Sgobba, D. M. Vito, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 165.
- [6] Aktuelle Übersichten in: a) M. Ballauff, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 220; b) A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5592; c) Q. Yuan, R. D. K. Misra, *Mater. Sci. Technol.* **2006**, 22, 742; d) A. B. Descalzo, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5924; e) K. Landfester, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4488.
- [7] a) M. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, 9, 551; b) C. R. M. Wronski, *Br. J. Appl. Phys.* **1967**, 18, 1731.
- [8] a) *Nanoscale Materials in Chemistry* (Hrsg.: K. J. Klabunde), Wiley, New York, **2001**, S. 263; b) R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H. J. Meyer in *Moderne Anorganische Chemie* (Hrsg.: E. Riedel), de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [9] K. J. Klabunde, S. Winecki in *Nanoscale Materials in Chemistry* (Hrsg.: K. J. Klabunde), Wiley, New York, **2001**, S. 223.
- [10] D. von Kerssenbrock-Krosigk, *Rubinglas des ausgehenden 17. und des 18. Jahrhunderts*, Verlag Philipp von Zabern, Mainz, **2001**.
- [11] J. Z. Zhang, C. Noguez, *Plasmonics* **2008**, 3, 127.
- [12] E. Roduner, *Nanoscopic Materials: Size-Dependent Phenomena*, RCS Publishing, Cambridge, **2006**.
- [13] P. P. Edwards, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5480.
- [14] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Hirzel, Stuttgart, **2002**, S. 500.
- [15] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, 147, 145.
- [16] W. Umbach, *Kosmetik – Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, S. 147.
- [17] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications, New York, **1981**.
- [18] Aktuelle Übersichten in: a) S. Abbet, U. Heiz, *Nanocatalysis in The Chemistry of Nanomaterials* (Hrsg.: C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 551; b) J. M. Thomas, R. Raja, *Top. Catal.* **2006**, 40, 3; c) N. Shiju, G. Raveendran, V. Vadim, *Appl. Catal. A* **2009**, 356, 1.
- [19] a) Lycurgus-Becher (spätromisch, 5.–6. Jh.): The British Museum, London; b) Facettierte Karaffen aus Rubinglas (Dresden, um 1715): Staatliche Kunstsammlungen Grünes Gewölbe, Dresden; c) Suspensionen mit Gold-NP: S. Ernst, Examensarbeit für das höhere Lehramt, Universität Karlsruhe **2009**.
- [20] S. Becht, Examensarbeit für das höhere Lehramt, Universität Karlsruhe **2009**.
- [21] a) W. Ostwald, *Z. Kolloidchem.* **1910**, 6, 183; b) R. Zsigmondy, *Z. Kolloidchem.* **1912**, 198, 217; c) H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer, Berlin, **2002**.
- [22] Aktuelle Übersichten in: a) J. Loos, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1821; b) N. Tanaka, *Adv. Imaging Electron Phys.* **2008**, 153, 385; c) D. A. Muller, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 263.
- [23] Aktuelle Übersichten in: a) R. E. Dunin-Borkowski, T. Kasama, R. J. Harrison, *Nanocharacterisation* **2007**, 138; b) D. Wouters, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2480; c) M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, Oxford, **2007**.
- [24] F. Fleischhaker, R. Zentel, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, 41, 38.
- [25] S. Kim, Y. T. Lim, E. G. Soltesz, A. M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J. A. Parker, T. Mihalijevic, R. G. Laurence, D. M. Dor, L. H. Cohn, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni, *Nat. Biotechnol.* **2004**, 22, 93.
- [26] W. J. Parak, L. Manna, F. C. Simmel, S. Gerion, P. Alivisatos, *Quantum Dots in Nanoparticles* (Hrsg.: G. Schmid), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 4.
- [27] Aktuelle Übersichten in: a) A. P. Newbery, B. Q. Han, E. J. Lavernia, C. Suryanarayana, J. A. Christodoulou, *Mater. Process. Handb.* **2007**, 13, 1; b) Q. Zhang, J. Kano, F. Saito, *Handb. Powder Technol.* **2007**, 12, 509.
- [28] Aktuelle Übersichten in: a) A. Gutsch, H. Mühlweg, M. Krämer, *Small* **2005**, 1, 30; b) D. Vollath, *Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 71.

- [29] Aktuelle Übersichten in: a) B. L. Cushing, V. L. Kolesnicenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893; b) T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7174; c) U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1907; d) J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630; e) N. Pinna, M. Niederberger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5292.
- [30] Aktuelle Übersichten in: a) T. F. Tadros, *Applied Surfactants*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; b) *Biofunctionalization of Nanomaterials* (Hrsg.: C. S. S. R. Kumar), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [31] Aktuelle Übersichten in: a) Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somerjai, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *304*, 711; b) P. R. Selvakannan, M. Sastry, *Chem. Commun.* **2005**, 1684; c) Y. W. Jun, J. S. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3414; d) S. E. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Liu, X. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3177; e) D. Kim, J. Park, K. An, N. K. Yang, J. G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5812; f) X. Wang, H. Fu, A. Peng, T. Zhai, Y. Ma, F. Yuan, J. Yao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1636.
- [32] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- [33] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1879**, *22*, 289.
- [34] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, Chichester, **1990**, S. 263.
- [35] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Hirzel, Stuttgart, **2002**, S. 131.
- [36] a) C. B. Murray, D. B. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706; b) C. de Mello Donegá, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, *1*, 1152.
- [37] a) D. Myers, *Surfaces, Interfaces and Colloids*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; b) H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer, Berlin, **2002**.
- [38] Y. Song, J. Hormes, C. S. S. R. Kumar, *Small* **2008**, *4*, 698.
- [39] Aktuelle Übersicht in: a) H. Althues, J. Henle, S. Kaskel, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1454; b) P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [40] Übersichten in: a) K. Bittler, W. Ostertag, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 190; b) G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*, VCH, Weinheim, **1993**; c) S. Schnittger, M. Sinha, *MRS Bull.* **2007**, *32*, 760.
- [41] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 1686.
- [42] a) M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1005; b) C. Feldmann, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1301; c) D. Wang, X. Liang, Y. Li, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 91; d) D. Rangappa, T. Naka, A. Kondo, M. Ishii, T. Kobayashi, T. Adschin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11061; e) N. El Habra, L. Crociani, C. Sada, P. Zanella, M. Casarin, G. Rossetto, G. Carta, G. Paolucci, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3381.
- [43] J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Metraux, J. I. Cutler, C. A. Mirkin, *Small* **2009**, *5*, 646.
- [44] Q. Zhang, J. Ge, T. Pham, J. Goebel, Y. Hu, Z. Lu, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3516.
- [45] a) A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park, M. D. Lukin, *Nature* **2007**, *450*, 402; b) Z. Li, T. Shegai, G. Haran, H. Xu, *ACS Nano* **2009**, *3*, 637.
- [46] Aktuelle Übersichten in: a) A. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293; b) H. D. Hill, R. A. Vaga, C. A. Mirkin, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 9218; c) J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, R. P. van Duyne, *Nature* **2008**, *7*, 442; d) P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578.
- [47] N. L. Rosi, D. A. Giljohann, C. S. Thaxton, A. K. R. Lytton-Jean, M. S. Han, C. A. Mirkin, *Science* **2006**, *312*, 1027.
- [48] R. Leggett, E. E. Lee-Smith, S. M. Jickells, D. A. Russell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4100.
- [49] I. Díez, M. Pusa, S. Kulmala, H. Jiang, A. Walther, A. S. Goldmann, A. H. E. Müller, O. Ikkala, R. H. A. Ras, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2122.
- [50] Aktuelle Übersichten in: a) A. Murray, W. L. Barnes, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3771; b) J. Biener, G. W. Nyce, A. M. Hodge, M. M. Biener, A. V. Hamza, S. A. Maier, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1211.
- [51] J. F. Hainfeld, D. N. Slatkin, T. M. Focella, H. M. Smilowitz, *Br. J. Radiol.* **2006**, *79*, 248.
- [52] a) Z. Wu, D. Lee, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Small* **2007**, *3*, 1445; b) M. C. Fuertes, F. J. Lopez-Alcaraz, M. C. Marchi, H. E. Troani, V. Luca, H. Miguez, G. J. D. A. Soler-Illia, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1247.
- [53] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Dover Publishing, New York, **1989**.
- [54] L. D. Bonifacio, B. V. Lotsch, D. P. Puzzo, F. Scognella, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1641.
- [55] B. V. Lotsch, G. A. Ozin, Geoffrey, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4079.
- [56] a) G. A. Ozin, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 943.
- [57] F. Scognella, D. P. Puzzo, A. Monguzzi, D. S. Wiersma, D. Maschke, R. Tubino, G. A. Ozin, *Small* **2009**, *5*, 2048.
- [58] J. V. Sanders, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 427.
- [59] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharafi, R. Brinkmann, C. Medive, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6212.
- [60] Aktuelle Übersicht in: a) Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693; b) Z. Li, J. Yuan, Y. Chen, R. E. Palmer, J. P. Wilcoxon, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2885; c) G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.* **2005**, 697; d) P. V. Braun, S. A. Rinne, F. Garcia-Santamaría, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2665; e) B. L. V. Prasad, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1871.
- [61] K. Busch, S. John, *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 3896.
- [62] a) N. Tétreault, H. Miguez, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1471; b) D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, L. E. Scriven, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1393.
- [63] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Nature* **2000**, *405*, 437.
- [64] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059.
- [65] D. C. Meisel, M. Diem, M. Deubel, F. Perez-Willard, S. Linden, D. Gerths, K. Busch, M. Wegener, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2964.
- [66] P. V. Braun, S. A. Rinne, F. Garcia-Santamaría, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2665.
- [67] W. A. Murray, W. L. Barnes, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3771.
- [68] Aktuelle Übersichten in: a) C. W. E. van Eijk, *Phys. Med. Biol.* **2002**, *47*, R85; b) C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 511; c) H. A. Höpke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3572.
- [69] Aktuelle Übersichten in: a) G. M. Whitesides, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 1161; b) X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, *307*, 538; c) J. M. Klostranec, W. C. W. Chan, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1953; d) R. C. Somers, M. G. Bawendi, D. G. Nocera, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 579;

- e) H. Hang, D. Yee, C. Wang, *Nanomedicine* **2008**, *3*, 83; f) Y. Xia, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 758.
- [70] G. Bühler, C. Feldmann, *Appl. Phys. A* **2007**, *87*, 631.
- [71] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic, Norwell, **1999**.
- [72] *Phosphor Handbook* (Hrsg.: S. Shionoya, W. M. Yen), CRC, Boca Raton, **1999**.
- [73] G. Blasse, C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, **1994**.
- [74] G. Blasse, A. Bril, *Philips Tech. Rundsch.* **1970/71**, *31*, 320.
- [75] Aktuelle Übersichten in: a) S. J. Clarke, C. A. Hollmann, Z. Zhang, D. Suffern, S. E. Bradforth, N. M. Dimitrijevic, W. G. Minarik, J. L. Nadeau, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 409; b) M. K. So, C. Xu, A. M. Loening, S. S. Gambhir, J. Rao, *Nat. Biotechnol.* **2006**, *24*, 339; c) B. Nitzsche, F. Ruhnnow, S. Diez, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 552.
- [76] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [77] a) Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183; b) L. Qu, Z. A. Peng, X. Peng, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 333; c) I. Mekis, D. V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7454.
- [78] Aktuelle Übersichten in: a) T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843; b) M. Green, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 355; c) *Nanoparticles* (Hrsg.: G. Schmid), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 4, 50, 305; d) E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 515.
- [79] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, *5*, 154.
- [80] a) M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468; b) B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463.
- [81] a) L. P. Balet, S. A. Ivanov, A. Piryatinski, M. Achermann, V. I. Klimov, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1485; b) D. C. Pan, Q. Wang, S. C. Jiang, X. L. Ji, L. J. An, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 176; c) P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 781; d) L. Li, P. Reiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11588; e) P. T. K. Chin, C. D. M. Doneaga, S. S. Bavel, S. C. J. Meskers, N. Sommerdijk, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14880; f) A. Aharoni, T. Mokari, I. Popov, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 257.
- [82] a) Y. Su, Y. He, H. Lu, L. Sai, Q. Li, W. Li, L. Wang, P. Shen, Q. Huang, C. Fan, *Biomaterials* **2008**, *30*, 19; b) J. Curtis, M. Greenberg, J. Kester, S. Phillips, G. Krieger, *Toxicol. Rev.* **2006**, *25*, 245.
- [83] M. S. Nikolic, M. Krack, V. Aleksandrovic, A. Kornowski, S. Förster, H. Weller, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6577.
- [84] Aktuelle Übersichten in: a) S. Kumar, T. Nann, *Small* **2006**, *2*, 316; b) G. D. Scholes, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1157; c) N. Murase, P. Yang, *Small* **2009**, *5*, 800.
- [85] a) R. D. Tilley, K. Yamamoto, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2053; b) V. S. Y. Lin, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 252.
- [86] a) A. B. Djuricic, Y. H. Leung, *Small* **2006**, *2*, 944; b) H. M. Xiong, D. G. Shchukin, H. Möhwald, Y. Xu, Y. Y. Xia, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2727.
- [87] A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schooss, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 934.
- [88] a) Y. Oaki, H. Imai, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1807; b) Z. Wang, G. Li, Z. Quan, D. Kong, X. Liu, M. Yu, J. Lin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 602; c) C. Li, C. Lin, X. Liu, J. Lin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 1183; d) Y. Su, L. Li, G. Li, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2316.
- [89] a) K. Riwoztki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 573; b) G. Bühler, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4864; c) K. Hickmann, K. Kömpke, A. Hepp, M. Haase, *Small* **2008**, *4*, 2136.
- [90] a) S. Ahmadi, M. Haase, H. Weller, *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 1869; b) Y. C. Kang, H. D. Park, *Appl. Phys. A* **2003**, *77*, 529; c) A. Roy, S. Polarz, S. Rabe, B. Rellinghaus, H. Zahres, F. E. Kruis, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1565; d) A. Manavbasi, J. C. LaCombe, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 252; e) M. Mai, C. Feldmann, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 528.
- [91] a) A. A. Bol, A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, R15997; b) N. Karar, F. Singh, B. R. Mehta, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 656; c) D. R. Jung, D. Son, J. Kim, C. Kim, B. Park, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 163118.
- [92] a) R. M. Laine, J. Marchal, H. Sun, X. Q. Pan, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 830; b) P. A. Tanner, L. Fu, L. Ning, B. M. Cheng, M. G. Brik, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 216213.
- [93] a) A. Huignard, V. Buissette, A. C. Franville, T. Gacoin, J. P. Boillot, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6754; b) J. Liu, Y. Li, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1118; c) F. Wang, X. Xue, X. Liu, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 906; d) A. Zharkouskaya, H. Lünsdorf, C. Feldmann, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 3936.
- [94] a) G. Pan, H. Song, L. Yu, Z. Liu, X. Bai, Y. Lei, L. Fan, S. Lu, X. Ren, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 593; b) Z. Li, J. Zeng, Y. Li, *Small* **2007**, *3*, 438; c) Y. Li, J. Zhang, X. Zhang, Y. Luo, S. Lu, X. Ren, X. Wang, L. Sun, C. Yan, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 468.
- [95] a) G. Wakefield, E. Holland, P. J. Dobson, J. L. Hutchinson, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1557; b) R. Schmechel, M. Kennedy, H. von Seggern, H. Winkler, M. Kolbe, R. A. Fischer, L. Xaomao, A. Benker, M. Winterer, H. Hahn, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 1679; c) X. Qin, Y. Ju, S. Bernhard, N. Yao, *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 2960; d) S. Yin, S. Akita, M. Shinozaki, R. Li, T. Sato, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 2234.
- [96] a) K. Kömpke, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Möller, M. Haase, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5513; b) F. Meiser, C. Cortez, F. Caruso, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6080; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5954; c) J. W. Stoudam, F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir* **2004**, *20*, 11763; d) J. S. Steckel, J. P. Zimmer, S. Coe-Sullivan, N. E. Scott, V. Bulovic, M. G. Bawendi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2154; e) N. Karar, G. Chander, S. M. Shivaprasad, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5058.
- [97] a) I. Sokolov, S. Naik, *Small* **2008**, *4*, 934; b) T. T. Morgan, H. S. Muddana, E. I. Altinoglu, S. M. Rouse, T. Tabakivic, T. Tabouillet, T. J. Russin, S. S. Shanmugavelandy, P. J. Butler, P. C. Eklund, J. K. Yun, M. Kester, J. H. Adair, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4108; c) H. Ow, D. R. Larson, M. Srivastava, B. A. Baird, W. W. Webb, U. Wiesner, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 113.
- [98] M. Roming, H. Lünsdorf, K. D. J. Dittmar, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 632.
- [99] Aktuelle Übersicht in: J. G. Fujimoto, D. Farkas, *Biomedical Optical Imaging*, Oxford University Press, Oxford, **2009**.
- [100] a) M. De, P. S. Gosh, V. M. Rotello, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4225; b) K. Douma, L. Prinzen, D. W. Slaaf, C. P. M. Reutlingsperger, E. A. L. Biessen, T. M. Hackeng, M. J. Post, M. A. M. J. von Zandvoort, *Small* **2009**, *5*, 544; c) R. Freeman, R. Gill, I. Shewky, M. Kotler, U. Banin, I. Willner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 309.
- [101] X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 969.
- [102] Aktuelle Übersichten in: a) P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 47; b) V. Wagner, A. Dullaart, A. K. Bock, A. Zweck, *Nat. Biotechnol.* **2006**, *24*, 1211; c) K. Riehemann, S. W. Schneider, T. A. Luger, B. Godin, M. Ferrari, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 886; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 872.
- [103] A. M. Derfus, W. C. W. Chan, S. N. Bhatia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 961.

- [104] X. Wang, X. Ren, K. Kahlen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros, T. D. Krauss, *Nature* **2009**, *459*, 686.
- [105] a) S. Heer, K. Kömpel, H. U. Güdel, M. Haase, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2102; b) J. H. Zeng, J. Su, Z. H. Li, R. X. Yan, Y. D. Li, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2119; c) S. Sivakumar, F. C. J. M. van Veggel, S. P. May, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 620; d) F. Wang, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5642.
- [106] Z. Li, Y. Zhang, S. Jiang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4765.
- [107] a) G. A. Hebbink, J. W. Stouwdam, D. N. Reinhoudt, F. C. J. M. van Veggel, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1147; b) X. F. Yu, L. D. Chen, M. Li, M. Y. Xie, L. Zhou, Y. Li, Q. Q. Wang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4118.
- [108] P. Diagaradjane, J. M. Orenstein-Cardona, N. E. Colon-Casanovas, A. Deorukhkar, S. Shentu, N. Kuno, D. L. Schwartz, J. G. Gelovani, S. Krishnan, *Clin. Cancer Res.* **2008**, *6*, 669.
- [109] Aktuelle Übersicht in: G. Hodes, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 639.
- [110] P. P. Edwards, S. R. Johnson, M. O. Jones, A. Porch, *Molecular Nanowires and other Quantum Objects*, Kluwer Academic Publishers, London, **2004**, S. 329.
- [111] K. Chatterjee, B. Satpati, P. V. Satyam, D. Chakravorty, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 683.
- [112] J. B. Pelka, M. Brust, P. Gierlowski, W. Paszkowicz, N. Schell, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 063110.
- [113] D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen, *Nature* **1997**, *389*, 699.
- [114] T. Kraus, L. Malaquin, H. Schmid, W. Riess, N. D. Spencer, H. Wolf, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 570.
- [115] D. S. Ginger, H. Zhang, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 30; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 30.
- [116] a) L. Hou, Q. Hou, Y. Mo, J. Peng, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 243504; b) A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, M. M. Ling, S. Liu, R. J. Tseng, C. Reese, M. E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl, Z. Bao, *Nature* **2006**, *444*, 913; c) V. Shamanna, S. Das, Z. Celik-Butler, K. L. Lawrence, *J. Micromech. Microeng.* **2006**, *16*, 1984; d) S. A. Dayeh, D. P. Butler, Z. Celik-Butler, *Sens. Actuators A* **2004**, *118*, 49.
- [117] Aktuelle Übersicht in: T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, S35.
- [118] Aktuelle Übersichten in: a) T. H. J. van Osch, J. Perelaer, A. W. M. de Laat, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 343; b) R. Das, *Printed Electronics World*, **2008**, July 21st.
- [119] a) R. A. Street, W. S. Wong, S. E. Ready, M. L. Chabinyc, A. C. Arias, S. Limb, A. Salleo, R. Lujan, *Mater. Today* **2006**, *9*, 32; b) D. H. Lee, Y. J. Chang, G. S. Herman, C. H. Chang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 843.
- [120] a) P. C. Andricacos, *Interface* **1999**, *28*, 32; b) J. Ederth, P. Heszler, A. Hultäker, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Thin Solid Films* **2003**, *445*, 199.
- [121] Aktuelle Übersichten in: a) B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J. P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz, H. Wolf, *Chimia* **2003**, *56*, 527; b) B. J. de Gans, P. C. Duineveld, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 203.
- [122] a) J. Ba, D. F. Rohlfing, A. Feldhoff, T. Brezesinski, I. Djerdj, M. Wark, M. Niederberger, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2848; b) G. Bühler, D. Thömlmann, C. Feldmann, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2224; c) E. Hammarberg, A. Prodi-Schwab, C. Feldmann, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7437.
- [123] R. G. Gordon, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 52.
- [124] a) M. Hilgendorff, L. Spanhel, C. Rothenhäusler, G. Müller, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3632; b) J. H. Lee, B. O. Park, *Thin Solid Films* **2003**, *426*, 94; c) E. J. Luna-Arredondo, A. Maldonado, A. Asomoza, D. R. Acosta, M. A. Meléndez-Lira, L. M. de La Oliera, *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 132; d) Z. Q. Xu, H. Deng, Y. Li, Q. H. Guo, Y. R. Li, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 354.
- [125] a) D. Burgard, C. Goebbert, R. Nass, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 789; b) T. R. Giraldi, M. T. Escote, A. P. Maciel, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 2678; c) L. Li, L. Mao, X. Duan, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 541.
- [126] H. Faber, M. Burkhardt, A. Jedaa, D. Kälblein, H. Klauk, M. Halik, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3099.
- [127] a) B. K. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon, J. S. Kim, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 7706; b) S. Gamerith, A. Klug, H. Scheiber, U. Scherf, E. Moderegger, E. J. W. List, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3111; c) Y. Wu, Y. Li, B. S. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4202; d) Y. Wu, Y. Li, B. S. Ong, P. Liu, S. Gardener, B. Chiang, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 184; e) H. H. Lee, K. S. Chou, K. C. Huang, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2436.
- [128] J. Rickerby, J. H. G. Steinke, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1525.
- [129] a) G. G. Rozenberg, E. Bresler, S. P. Speakman, C. Jaynes, J. H. G. Steinke, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 5249; b) Z. Liu, Y. Su, K. Varahramyan, *Thin Solid Films* **2005**, *478*, 275; c) P. J. Smith, D. Y. Shin, J. E. Stringer, B. Derby, N. Reis, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 4153.
- [130] B. Y. Ahn, E. B. Duoss, M. J. Motala, X. Guo, S. I. Park, Y. Xiong, J. Yoon, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, J. A. Lewis, *Science* **2009**, *323*, 1590.
- [131] Aktuelle Übersichten in: a) M. Grätzel, *Prog. Photovoltaics* **2006**, *14*, 429; b) H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3187; c) M. Grätzel, J. R. Durrant, *Ser. Photoconvers. Sol. Energy* **2008**, *3*, 503.
- [132] S. Colodrero, A. Mihi, L. Häggman, M. Ocana, G. Boschloo, A. Hagfeldt, H. Miguez, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 764.
- [133] a) D. Timmerman, I. Izeddin, P. Stallinga, I. N. Yassievich, T. Gregorkiewicz, *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 105; b) C. Y. Liu, Z. C. Holman, U. R. Kortshagen, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 449.
- [134] a) M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 453; b) J. J. Laird, P. J. Shapiro, B. Twamley, T. Pounds, R. von Wandruszka, T. R. Fletcher, M. Williams, C. Wang, M. G. Norton, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1218; c) S. Ahn, K. Kim, Y. Chun, K. Yoon, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 4036; d) J. Tang, S. Hinds, S. O. Kelley, E. H. Sargent, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6906.
- [135] a) C. Levy-Clemente, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1512; b) I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2385.
- [136] a) T. Takamoto, E. Ikeda, H. Kurita, M. Ohmori, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 381; b) D. J. Milliron, I. Gur, A. P. Alivisatos, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 41; c) B. V. Andersson, N. K. Persson, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 124508/1; d) S. Wenger, S. Seyrling, A. N. Tiwari, M. Graetzel, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 173508/1.
- [137] a) V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* **1994**, *370*, 354; b) W. K. Bae, J. Kwak, J. W. Park, K. Char, C. Lee, S. Lee, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1690; c) J. Y. Kim, C. Ingrosso, V. Fakhfouri, M. Striccoli, A. Agostiano, M. L. Curri, J. Brugger, *Small* **2009**, *5*, 1051.
- [138] Aktuelle Übersichten in: a) P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930; b) Y. Wang, G. Cao, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2251; M. S. Whittingham, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 411.
- [139] a) A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366; b) Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, Y. Gao, *J. Power Sources* **2007**, *167*, 235.
- [140] P. Gibot, M. Casas-Cabanas, L. Laffont, S. Levasseur, P. Caralach, S. Hamelet, J. P. Tarascon, C. Masquelier, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 741.
- [141] a) I. Amadei, S. Panero, B. Scrosati, G. Cocco, L. Schiffini, *J. Power Sources* **2005**, *143*, 227; b) P. L. Taberna, S. Mitra, P. Piozzi, P. Simon, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 567; c) J. Hassoun, S. Panero, P. Simon, P. L. Taberna, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1632; d) A. Timmons, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A444.

- [142] a) V. L. Pushparaj, M. M. Shaijumon, A. Kumar, S. Murugesan, L. Ci, R. Vajtai, R. J. Linhardt, O. Nalamasu, P. M. Ajayan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 13574; b) G. Nagasubramanian, D. H. Doughty, *J. Power Sources* **2004**, *136*, 395; c) C. L. Wang, L. Taherabadi, G. Y. Jia, M. Madou, X. T. Yeh, B. Dunn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A435; d) B. Dunn, *Chem. Rev.* **2003**, *104*, 4463; e) Y. K. Cho, R. Wartena, S. M. Tobias, Y. M. Chiang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 379.
- [143] J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 943.
- [144] Aktuelle Übersichten in: a) A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 18; b) M. E. Franke, T. J. Koplin, U. Simon, *Small* **2006**, *2*, 36.
- [145] C. P. Balde, B. P. C. Hereijgers, J. H. Bitter, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6761.
- [146] a) S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4111; b) B. Bogdanovic, U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 813.
- [147] *Handbook of Thermoelectrics* (Hrsg.: D. M. Rowe), CRC, Boca Raton, **1995**.
- [148] a) L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 12727; b) L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 16631.
- [149] a) R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, B. O'Quinn, S. Liu, N. El-Masry, M. Lamvik, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1104; b) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, *413*, 597.
- [150] J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner, *Phys. J.* **2007**, *6*, 35.
- [151] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial, T. Caillat, *Int. Mater. Rev.* **2003**, *48*, 45.
- [152] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsch, B. E. LaForge, *Science* **2002**, *297*, 2229.
- [153] a) W. Z. Wang, B. Poudel, J. Yang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13792; b) S. S. Garje, D. J. Eisier, J. S. Ritch, M. Afzaal, P. O'Brien, T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3120; c) C. G. Jin, G. Q. Zhang, T. Qian, X. G. Li, Z. Yao, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1430; d) J. Y. Yang, W. Zhu, X. H. Gao, S. Q. Bao, X. Fan, X. K. Duan, J. Hou, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4599; e) W. D. Shi, J. B. Yu, H. S. Wang, H. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16490; f) X. Tang, W. Xie, H. Li, W. Zhao, Q. Zhang, M. Niino, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 012102; g) W. Shi, L. Zhou, S. Song, J. Yang, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1892.
- [154] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 045901.
- [155] a) A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. K. Yu, W. A. Goddard, J. R. Heath, *Nature* **2008**, *451*, 168; b) J.-H. Lee, G. A. Galli, J. C. Grossman, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3750.
- [156] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science* **2008**, *320*, 634.
- [157] H. Böttner, G. Chen, R. Venkatasubramanian, *MRS Bull.* **2006**, *31*, 211.
- [158] I. U. Arachchige, J. Wu, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3638.
- [159] K. F. Hsu, S. Lu, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, *303*, 818.
- [160] W. Zhou, J. Zhu, D. Li, H. H. Hng, F. Y. C. Boey, J. Ma, H. Zhang, Q. Yan, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3196.
- [161] F. W. Wise, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 773.
- [162] a) H. Hibst, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 270; b) R. Dronskowski, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 27.
- [163] Aktuelle Übersichten in: a) A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222; b) J. Dobson, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 139.
- [164] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [165] a) E. C. Stoner, F. R. S. Wohlfarth, E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1948**, *240*, 599; b) M. Bode, *Rep. Prog. Phys.* **2003**, *66*, 523; c) X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D* **2002**, *35*, R15.
- [166] a) J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E. E. Carpenter, C. J. O'Brien, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 26; b) E. E. Carpenter, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *225*, 17; c) C. J. O'Connor, J. A. Sims, A. Kumbhar, V. L. Kolesnichenko, W. L. Zhou, J. A. Wiemann, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226*, 1915.
- [167] a) J. Rockenberger, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11595; b) M. Yin, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10180; c) W. W. Yu, J. C. Falkner, C. T. Yavuz, V. L. Colvin, *Chem. Commun.* **2004**, 2306; d) J. Park, E. Lee, N. M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2872.
- [168] a) Y. Lee, J. Lee, C. J. Bae, J. G. Park, H. J. Noh, J. H. Park, T. Hyeon, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 503; b) Y. Mao, T. J. Park, S. S. Wong, *Chem. Commun.* **2005**, 5721; c) N. Bao, L. Shen, Y. Wang, P. Padhan, A. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12374.
- [169] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989.
- [170] a) A. Ethirajan, U. Wiedwald, H. G. Boyen, B. Kern, L. Han, A. Klimmer, F. Weigl, G. Kästle, P. Zieman, K. Fauth, J. Cai, R. J. Behm, A. Romanyuk, P. Oelhafen, P. Walther, J. Biskupek, U. Kaiser, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 406; b) C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 203; c) Z. Z. Bandic, D. Litvinov, M. Rooks, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 831.
- [171] K. Nakata, Y. Hu, O. Uzun, O. Bakr, F. Stellacci, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4294.
- [172] K. M. Nam, J. H. Shim, H. Ki, S. I. Choi, G. Lee, J. K. Jang, Y. Jo, M. H. Jung, H. Song, J. T. Park, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9504.
- [173] Aktuelle Übersicht in: S. Odenbach, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, R1135.
- [174] C. Feldmann, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 868.
- [175] a) S. Giri, B. G. Trewyn, M. P. Stellmacher, V. S. Y. Lin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5038; b) A. Fu, W. Hu, L. Xu, R. J. Wilson, H. Yu, S. J. Osterfeld, S. S. Gambhir, S. X. Wang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1620; c) C. Wang, J. Chen, T. Talavage, J. Irudayaraj, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2759.
- [176] C. T. Yavuz, J. T. Mayo, W. W. Yu, A. Prakash, J. C. Falkner, S. Yean, L. Cong, H. J. Shipley, A. Kan, M. Tomson, D. Natelson, V. L. Colvin, *Science* **2006**, *314*, 964.
- [177] A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12486.
- [178] C. Xu, K. Xu, H. Gu, R. Zheng, H. Liu, X. Zhang, Z. Guo, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9938.
- [179] I. Safarik, M. Safarikova, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 737.
- [180] N. Zhao, M. Gao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 184.
- [181] H. Zeng, S. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 391.
- [182] a) K. W. Kwon, M. Shim, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10269; b) W. L. Shi, H. Zeng, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchanskyy, Y. Ding, Z. L. Wang, M. Swihart, P. N. Prasad, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 875.
- [183] a) D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1617; b) A. H. Lu, W. Lie, N. Matoussevitch, B. Spiethoff, H. Bönnemann, F. Schüth, *Chem. Commun.* **2005**, *98*; c) M. Kim, Y. Chen, Y. Liu, X. Peng, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1429.
- [184] a) J. J. Park, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5743; b) N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Möhwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, M. Farle, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 621; c) H. G. Boyen, G. Kästle, K. Zürn, T. Herzog, F. Weigl, P. Zieman, O. Mayer, C. Jerome, M. Möller, J. P. Spatz, M. G. Garnier, P.

- Oelhafen, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 359; d) M. Kim, Y. Chen, Y. Liu, X. Peng, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1429.
- [185] Aktuelle Übersichten in: a) Y. W. Jun, J. H. Lee, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5122; b) H. B. Na, I. C. Song, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2133.
- [186] a) R. Weissleder, A. Moore, U. Mahmood, R. Bhorade, H. Benveniste, E. A. Chiocca, J. P. Basilion, *Nat. Med.* **2000**, *6*, 351; b) M. Zhao, D. A. Beauregard, L. Loizou, B. Davletov, K. M. Brindle, *Nat. Med.* **2001**, *7*, 1241; c) J. R. McCarthy, K. A. Kelly, E. Y. Sun, R. Weissleder, *Nanomedicine* **2007**, *2*, 153.
- [187] a) D. Vernimmen, M. Gueders, S. Pisvin, P. Delvenne, R. Winkler, *Br. J. Cancer* **2003**, *89*, 899; b) F. Hu, L. Wei, Z. Zhou, Y. Ran, Z. Li, M. Gao, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2553; c) J. H. Lee, Y. M. Huh, Y. W. Jun, J. W. Seo, J. T. Jang, H. T. Song, S. Kim, E. J. Cho, H. G. Yoon, J. S. Suh, J. Cheon, *Nat. Med.* **2007**, *13*, 95.
- [188] a) A. Jordan, K. Maier-Hauff, P. Wust, B. Rau, M. Johannsen, *Oncologe* **2007**, *13*, 894; b) R. B. Campbell, *Nanomedicine* **2007**, *2*, 649.
- [189] a) N. Nasongkla, E. Bey, J. Ren, H. Ai, C. Khemtong, J. S. Guthi, S. F. Chin, A. D. Sherry, D. A. Boothman, J. Gao, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2427; b) J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, Y. Jang, S. W. Kim, K. An, J. H. Yu, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4789.
- [190] O. T. Bruns, H. Ittrich, K. Peldschus, M. G. Kaul, U. I. Tromsdorf, J. Lauterwasser, M. S. Nikolic, B. Mollwitz, M. Merkel, N. C. Bigall, S. Sapra, R. Reimer, H. Hohenberg, H. Weller, A. Eychmüller, G. Adam, U. Beisiegel, J. Heeren, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 193.
- [191] a) H. B. Na, J. H. Lee, K. An, Y. I. Park, M. Park, I. S. Lee, D. H. Nam, S. T. Kim, S. H. Kim, S. W. Kim, K. H. Lim, K. S. Kim, S. O. Kim, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5493; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5397; b) W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura, H. Dai, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 971; c) J. H. Lee, Y. M. Huh, J. W. Jun, J. W. Seo, J. T. Jang, H. T. Song, S. J. Kim, E. J. Cho, H. G. Yoon, J. S. Suh, J. Cheon, *Nat. Med.* **2007**, *13*, 95; d) J. T. Jang, H. Nah, J. H. Lee, S. H. Moon, M. G. Kim, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1234.
- [192] a) J. L. Bridot, A. C. Faure, S. Laurent, C. Riviere, C. Billotey, B. Hiba, M. Janier, V. Josserand, J. L. Coll, L. V. Elst, R. Muller, S. Roux, P. Perriat, O. Tillement, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5076; b) M. Norek, E. Kampert, U. Zeitler, J. A. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5335; c) C. C. Huang, C. H. Su, W. M. Li, T. Y. Liu, J. H. Chen, C. S. Yeh, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 249.
- [193] A. T. Bell, *Science* **2003**, 299, 1688.
- [194] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
- [195] A. Suzuki in *Modern Arene Chemistry* (Hrsg.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [196] A. K. Diallo, C. Ornelas, L. Salmon, J. R. Aranzaes, D. Astruc, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8644.
- [197] S. Bhattacharjee, D. M. Dotzauer, M. L. Brüning, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3601.
- [198] J. Y. Park, Y. Zhang, M. Grass, T. Zhang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 673.
- [199] I. Lee, F. Delbecq, R. Morales, M. A. Albiter, F. Zaera, *Nature Mater.* **2009**, *8*, 132.
- [200] S. H. Joo, J. Y. Park, C. K. Chia, Y. Yamada, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 126.
- [201] A. J. Gellman, N. Shukla, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 87.
- [202] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896.
- [203] R. S. Downing, P. J. Kunkeler, H. van Bekkum, *Catal. Today* **1997**, *37*, 121.
- [204] A. Corma, P. Serna, *Science* **2006**, *313*, 332.
- [205] A. Grirrane, A. Corma, H. Garcia, *Science* **2008**, *322*, 1661.
- [206] a) A. Abad, P. Concepción, A. Corma, H. García, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4066; b) A. Corma, M. E. Domíne, *Chem. Commun.* **2005**, 4042.
- [207] H. Rashid, T. K. Mandal, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2261.
- [208] M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, M. Rossi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5812.
- [209] R. J. Davis, *Science* **2003**, *301*, 926.
- [210] a) C. T. Campbell, *Science* **2004**, *306*, 234; b) M. S. Chen, D. W. Goodman, *Science* **2004**, *306*, 252; c) N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2004**, *223*, 232.
- [211] Aktuelle Übersicht in: C. Brinkmeier, F. Opferkuch, U. Tuttlies, V. Schmeißer, J. Bernnat, G. Eigenberger, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 1333.
- [212] P. Nolte, A. Stierle, N. Y. Jin-Phillipp, N. Kasper, T. U. Schulli, H. Dosch, *Science* **2008**, *321*, 1654.
- [213] H. Hildebrand, K. Mackenzie, F. D. Kopinke, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 1461.
- [214] a) D. Glöß, P. Frach, C. Gottfried, S. Klinkenberg, J. S. Liebig, W. Hentsch, H. Liepack, M. Krug, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4487; b) M. R. S. Castro, E. D. Sam, M. Veith, P. W. Oliveira, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 105704.
- [215] T. Brockmann, P. Fontana, B. Meng, U. Müller, *Beton- Stahlbetonbau* **2008**, *103*, 446.
- [216] M. Xue, L. Huang, J. Q. Wang, Y. Wang, L. Gao, J. Zhu, Z. G. Zou, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 185604.
- [217] C. A. Grimes, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1451.
- [218] J. H. Bang, R. J. Helmich, K. S. Suslick, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2599.
- [219] a) A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13547; b) H. G. Kim, D. W. Hwang, J. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8912.
- [220] I. S. Cho, D. W. Kim, S. Lee, C. H. Kwak, S. T. Bae, J. H. Noh, S. H. Yoon, H. S. Jung, D. W. Kim, K. S. Hong, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2154.
- [221] J. Yu, A. Kudo, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2163.
- [222] a) L. Zhang, I. Djerdj, M. Cao, M. Antonietti, M. Niederberger, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2083; b) L. W. Zhang, Y. J. Wang, H. Y. Cheng, W. Q. Yao, Y.-F. Zhu, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1286.
- [223] Y. Zhiyong, E. Mielczarski, J. Mielczarski, D. Laub, Ph. Buffat, U. Klehm, P. Albers, K. Lee, A. Kulik, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi, *Water Res.* **2007**, *41*, 862.
- [224] H. Schmidt, M. Naumann, T. S. Müller, M. Akarsu, *Thin Solid Films* **2006**, *502*, 132.
- [225] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
- [226] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, J. L. Gole, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1049.
- [227] J. H. Park, S. Kim, A. J. Bard, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 24.
- [228] Y. Lin, S. Zhou, X. Liu, S. Sheehan, D. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2772.
- [229] W. J. Youngblood, S.-H. A. Lee, Y. Kobayashi, E. A. Hernandez-Pagan, P. G. Hoertz, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 926.
- [230] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature* **2006**, *440*, 295.
- [231] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072.
- [232] C. C. Koch, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 1403.
- [233] a) J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature* **1987**, *330*, 556; b) H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **1989**, *33*, 223.
- [234] A. Brinkmann, Y. Wilke, V. Stenzel, *Farbe Lack* **2007**, *113*, 40.
- [235] C. Gellermann, T. Ballweg, H. Wolter, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 233.

- [236] a) W. Scholz, T. Sawitowski, *Eur. Coat. J.* **2005**, *10*, 52; b) T. Sawitowski, *Welt der Farben* **2008**, *5*, 8.
- [237] A. Zhu, Z. Shi, A. Cai, F. Zhao, T. Liao, *Polym. Test.* **2008**, *27*, 540.
- [238] U. Wagenknecht, B. Kretzschmar, P. Pötschke, F. R. Costa, S. Pegel, K. W. Stöckelhuber, G. Heinrich, *Chem. Ing. Tech.* **2008**, *80*, 1683.
- [239] S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539.
- [240] a) Y. Ke, C. Long, Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1139; b) J. W. Cho, D. R. Paul, *Polymer* **2001**, *3*, 1083; c) Z.-M. Liang, J. Yin, H.-J. Xu, *Polymer* **2003**, *5*, 1391; d) S. Y. A. Shin, L. C. Simon, J. B. P. Soares, G. Scholz, *Polymer* **2003**, *18*, 5317.
- [241] a) S. Bourbigot, E. Devaux, X. Flambard, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *2*, 397; b) S. Bourbigot, D. L. Vanderhart, J. W. Gilman, S. Bellayer, H. Stretz, D. R. Paul, *Polymer* **2004**, *22*, 7627; c) S. Nazaré, B. K. Kandola, A. R. Horrocks, *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, 294; d) S. Bourbigot, S. Duquesne, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2283; e) S. Hotta, D. R. Paul, *Polymer* **2004**, *22*, 7639; f) X. Zhang, L. S. Loo, *Polymer* **2009**, *50*, 2643; g) S. Barus, M. Zanetti, M. Lazzari, L. Costa, *Polymer* **2009**, *50*, 2595; h) B. K. Kandola, G. Smart, A. R. Horrocks, P. Joseph, S. Zhang, T. R. Hull, J. Ebdon, B. Hunt, A. Cook, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 816; i) W. H. Awad, G. Beyer, D. Benderly, W. L. Ijdo, P. Songtipya, M. Jimenez-Gasco, E. Manias, C. A. Wilkie, *Polymer* **2009**, *8*, 1857.
- [242] H. Althues, P. Simon, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 758.
- [243] a) H. Lu, B. Fei, J. H. Xin, R. Wang, L. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 111; b) Y. Xing, X. Ding, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 3113.
- [244] a) N. Al-Dahoudi, H. Bisht, C. Gobbert, T. Krajewski, M. A. Aegeuter, *Thin Solid Films* **2001**, *392*, 299; b) X. Chen, C. Li, W. Shao, J. He, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 2783.
- [245] K. Bobzin, F. Ernst, J. Zwick, T. Schlaefer, D. Cook, K. Nasensteiner, A. Schwenk, F. Schreiber, T. Wenz, G. Flores, M. Hahn, *J. Therm. Spray Technol.* **2008**, *17*, 344.
- [246] Z. Cerman, A. K. Stosch, W. Barthlott, *Biol. Unserer Zeit* **2004**, *5*, 290.
- [247] a) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* **1996**, *12*, 2125; b) R. Blossey, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 301.
- [248] a) D. Hegemann, A. Fischer, *Vak. Forsch. Prax.* **2004**, *16*, 240; b) M. Fricke, V. Schädler, *Macromol. Biosci.* **2007**, *7*, 103.
- [249] D. Frick, H. K. Pulker, *Vak. Forsch. Prax.* **2007**, *S1*, 21.
- [250] F. Namavar, C. L. Cheung, R. F. Sabirianov, W. N. Mei, X. C. Zeng, G. Wang, H. Haider, K. L. Garvin, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 988.
- [251] D. Salz, D. M. Wagener, *Vak. Forsch. Prax.* **2005**, *4*, 191.
- [252] M. Lioni, B. France, K. A. Bradley, J. I. Zink, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1684.
- [253] S. Makhlu, R. Dror, Y. Nitzan, Y. Abramovich, R. Jelinek, A. Gedanken, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1708.
- [254] A. Kumar, P. K. Vemula, P. M. Ajayan, G. John, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 236.
- [255] S. Loher, O. D. Schneider, T. Maienfisch, S. Bokorny, W. J. Stark, *Small* **2008**, *4*, 824.
- [256] a) K. Yamagishi, K. Onuma, T. Suzuki, F. Okada, J. Tagami, M. Otsuki, P. Senawangse, *Nature* **2005**, *433*, 819; b) H. H. K. Xu, L. E. Carey, C. G. Simon, S. Takagi, L. C. Chow, *Dent. Mater.* **2007**, *23*, 433.
- [257] J. D. Kretlow, S. Young, L. Klouda, M. Wong, A. G. Mikos, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3368.
- [258] a) B. Palazzo, M. Iafisco, M. Laforgia, N. Margiotta, G. Natile, C. L. Bianchi, D. Walsh, S. Mann, N. Roveri, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2180; b) M. Goldberg, R. Langer, X. Jia, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2007**, *18*, 241; c) Y. Cai, R. Ruikang, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3775.
- [259] a) K. I. Winey, R. A. Vaia, *MRS Bull.* **2007**, *32*, 314; b) A. R. Horrocks, B. K. Kandola, P. J. Davies, S. Zhang, S. A. Padbury, *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 3.
- [260] M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer, J. W. Gilman, S. Meriani, *Polymer* **2005**, *46*, 9314.
- [261] a) R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, C. Estournes, *Adv. Appl. Ceram.* **2008**, *107*, 159; b) S. C. Jong, *Adv. Eng. Mater.* **2007**, *9*, 639; c) H. Hofmann, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 1235.
- [262] M. Scheffler, P. Colombo, *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [263] a) M. Pohl, S. Hogekamp, N. Q. Hoffmann, H. P. Schuchmann, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 392; b) C. Sauter, H. P. Schuchmann, *Chem. Ing. Tech.* **2008**, *80*, 365.
- [264] C. Schilde, C. Arlt, A. Kwade, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, *81*, 1.
- [265] I. Akartuna, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4714.
- [266] T. Schmidt, M. Mennig, H. Schmidt, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 1401.
- [267] *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering* (Hrsg.: K. U. Kainer), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [268] Y. Yang, J. Lan, X. Li, *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *1-2*, 378.
- [269] Aktuelle Übersicht in: X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987.
- [270] a) R. H. A. Ras, M. Kemell, J. de Witt, M. Ritala, G. ten Brinke, M. Leskelä, O. Ikkala, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 102; b) R. Liu, P. Dong, S. L. Chen, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 548; c) X. Wang, Y. Li, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3497.
- [271] a) C. Xue, J. E. Millstone, S. Li, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8436; b) S. Peng, S. Sun, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4155; c) P. M. Arnal, M. Comotti, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8224; d) Y. Sun, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3892; e) P. Selvakannan, M. Sastry, *Chem. Commun.* **2005**, 1684; f) 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.
- [272] a) Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, A. P. Alivisatos, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1389; b) F. Teng, Z. Tian, G. Xiong, Z. Xu, *Catal. Today* **2004**, *93*, 651.
- [273] a) J. Liu, A. I. Maaroof, L. Wieczorek, M. B. Cortie, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1276; b) J. Han, G. Song, R. Guo, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3140; c) X. W. Lou, C. Yuan, Q. Zhang, L. A. Archer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3909; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3825; d) X. Sun, Y. Li, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3827.
- [274] a) J. Yu, H. Ya, H. Guo, M. Li, S. Mann, *Small* **2008**, *4*, 87; b) T. Zhang, J. Ge, Y. Hu, Q. Zhang, S. Aloni, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5806; c) H. J. Fan, U. Gösele, M. Zacharias, *Small* **2007**, *3*, 1660; d) X. W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J. Y. Lee, L. A. Archer, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2325.
- [275] a) D. E. Zhang, Z. W. Tong, S. Z. Li, X. B. Zhang, A. Ying, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4053; b) X. Yu, C. Cao, H. Zhu, Q. Li, C. Liu, Q. Gong, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1397; c) C. Zimmermann, M. Wanner, D. Gerthsen, C. Feldmann, *Small* **2007**, *3*, 1347; d) D. H. M. Buchold, C. Feldmann, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3489; e) Y. Ni, A. Tao, G. Hu, X. Cao, X. Wei, Yang, Z. Nanotech. **2006**, *17*, 5013.
- [276] H. Gröger, F. Gyger, P. Leidinger, C. Zurmühl, C. Feldmann, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1586.
- [277] a) X. W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J. Y. Lee, L. A. Archer, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2325; b) U. Kasavajjula, C. S. Wang, A. J. Appleby, *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1003; c) X. W. Lou, M. L. Chang, L. A. Archer, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2536.

- [278] a) H. X. Li, Z. F. Bian, J. Zhu, D. Q. Zhang, G. S. Li, Y. N. Huo, H. Li, Y. F. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8406; b) X. B. Cao, L. Gu, L. Zhuge, W. J. Gao, W. C. Wang, S. F. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 896; c) Z. Y. Liu, D. D. Sun, P. Guo, J. O. Leckie, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1851.
- [279] a) P. M. Arnal, M. Comorri, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8224; b) C. M. Cobley, D. J. Campbell, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 748; c) Y. E. Cheon, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2899; d) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1828.
- [280] a) C. S. Peyratout, L. Dähne, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3762; b) S. E. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Lu, X. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3177; c) K. M. L. Taylor, J. S. Kim, W. J. Rieter, H. An, W. Lin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2154.
- [281] Z. W. Shan, G. Adesso, A. Cabot, M. P. Sherburne, S. A. Syed Asif, O. L. Warren, D. C. Chrzan, A. M. Minor, A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 947.
- [282] Aktuelle Übersichten in: a) H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 4344; b) J. F. Corrigan, O. Fuhr, D. Fenske, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1867.
- [283] a) G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, H. G. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634; b) G. Schmid, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1909.
- [284] E. G. Mednikov, M. C. Jewell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11619.
- [285] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 711.
- [286] A. Müller, E. Beckmann, H. Bogge, M. Schmidtmann, A. Dress, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162.
- [287] C. Anson, A. Eichhofer, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, P. Sevillano, C. Persau, D. Stalke, J. Zhang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1326.
- [288] a) R. Ahlrichs, D. Fenske, M. McPartlin, A. Rothenberger, C. Schrottd, S. Wieber, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3932; b) R. Ahlrichs, A. Eichhöfer, D. Fenske, K. May, H. Sommer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8254.
- [289] a) S. Behrens, M. Bettenhausen, A. C. Deveson, A. Eichhöfer, D. Fenske, H. Lohde, U. Woggon, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2215; b) H. Döllefeld, H. Weller, A. Eychmüller, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 267.
- [290] D. Cave, J. F. Corrigan, A. Eichhöfer, D. Fenske, C. M. Kowalchuk, H. Rösner, P. Scheer, *J. Cluster Sci.* **2007**, *18*, 157.
- [291] R. Burgert, H. Schnöckel, A. Grubisic, S. T. Stokes, K. H. Bowen, G. F. Ganteför, B. Kiran, P. Jena, *Science* **2008**, *319*, 438.
- [292] a) J. Hartig, F. Klöwer, J. Rinck, A. N. Unterreiner, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6549; b) R. Burgert, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **2008**, 2075; c) J. Hartig, A. Stößer, P. Hauser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1658.
- [293] D. Bono, A. Schnepf, J. Hartig, H. Schnöckel, G. J. Nieuwenhuys, A. Amato, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 077601.
- [294] Aktuelle Übersichten in: a) H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576; b) S. Sun, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 393; c) Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan, J. Israelachvili, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 527.
- [295] a) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, *270*, 1335; b) C. E. Fowler, D. Khushalani, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 649; c) D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A. L. Rogach, H. Weller, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1868; d) M. L. Kahn, M. Monge, E. Snoeck, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Small* **2005**, *1*, 221; e) C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret, *Nature* **2005**, *4*, 750; f) U. Jeong, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3099; g) N. Zheng, J. Fan, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6550; h) Y. Wang, M. Ibisate, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 471; i) F. Bai, D. Wang, Z. Huo, W. Chen, L. Liu, X. Liang, C. Chen, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6770; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6650.
- [296] a) F. X. Redl, K. S. Cho, C. B. Murray, S. O'Brien, *Nature* **2003**, *423*, 968; b) C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 750; c) A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Science* **2006**, *312*, 420; d) E. V. Shevchenko, J. B. Kortright, D. V. Talapin, S. Aloni, A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4183.
- [297] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, *439*, 55.
- [298] Aktuelle Übersichten in: a) T. Ding, K. Song, K. Clays, C. H. Tung, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1936; b) O. D. Velev, S. Gupta, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1897; c) S. Acharya, J. P. Hill, K. Ariga, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2959; d) K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, B. A. Grzybowski, *Small* **2009**, *5*, 1600.
- [299] M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2256.
- [300] Aktuelle Übersicht in: S. M. Hussain, L. K. Braydich-Stolle, A. M. Schrand, R. C. Murdock, K. O. Yu, D. M. Mattie, J. J. Schlager, M. Terrones, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1549.
- [301] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22.