

Metall-Nanokristalle mit hochverzweigten Morphologien

Byungkwon Lim und Younan Xia*

Aggregation · Dendritische Strukturen · Kristallwachstum · Nanopartikelsynthese · Nanostrukturen

Metall-Nanokristalle mit hochverzweigten Morphologien sind eine überaus interessante Klasse von Nanomaterialien, vor allem wegen ihrer einzigartigen Strukturen und physikochemischen Eigenschaften und ihrem großen Potenzial als Katalysatoren, Sensormaterialien und Bausteine für nanoskalige Funktionseinheiten. Verschiedene Strategien für die Synthese von Metall-Nanokristallen mit verzweigten Morphologien wurden in jüngerer Zeit entwickelt. In diesem Kurzaufsatz stellen wir die Prozeduren und Mechanismen vor, die der Bildung von verzweigten Metall-Nanokristallen wie Multipoden und Nanodendriten zugrunde liegen. Wir beschreiben jüngste Fortschritte bei der Synthese solcher Strukturen durch kinetisch kontrolliertes Überwachsen, aggregationsbasiertes Wachstum, heterogenes Kristallwachstum, selektives Ätzen und templatgesteuerte Methoden sowie ihre Eigenschaften für katalytische und elektrokatalytische Anwendungen.

1. Einleitung

Die formkontrollierte Synthese von Metall-Nanokristallen ist ein zentraler Aspekt der modernen Materialchemie, da sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanostrukturen über ihre Größe und Form leicht einstellen lassen.^[1] Dies, zusammen mit der einfachen Synthese und Verarbeitung, macht Metall-Nanokristalle zu vielversprechenden Kandidaten für eine Vielfalt von Anwendungen in der Katalyse,^[2] Sensorik,^[3] Bildgebung,^[4] Elektronik,^[5] Photonik^[6] und Medizin.^[7] In den meisten dieser Anwendungen ist die gezielte Formgebung der Metall-Nanokristalle von entscheidender Bedeutung – nicht nur, um ein optimales Leistungsverhalten zu erzielen, sondern auch, um das Potenzial dieser bemerkenswerten nanoskaligen Materialien voll ausschöpfen zu können.

Unter den zahlreichen Morphologien, die ein Metall-Nanokristall einnehmen kann, sind Multipoden sowohl vom akademischen Standpunkt aus, aber auch mit Blick auf die mögliche Verwendung als Bausteine für den Aufbau kom-

plexer nanoskaliger Funktionseinheiten von besonderem Interesse. Multipoden aus II-VI-Halbleitermaterialien wie CdSe, CdS und CdTe können gezielt hergestellt werden, indem man sich ihr polytypes Verhalten (d.h. die Existenz von unterschiedlichen Kristallstrukturen im selben Kristall) zu-

nutze macht: Ein Beispiel ist ein CdTe-Tetrapode bestehend aus einem Zinkblende-Körper (kubische Kristallstruktur) und vier Wurtzit-Armen (hexagonale Kristallstruktur).^[8] Allerdings haben Nanokristalle aus Edelmetallen, die ausschließlich in einer kubisch-flächenzentrierten (fcc) Struktur kristallisieren, keine intrinsische Triebkraft für die Bildung von hoch anisotropen Nanostrukturen, was die Synthese von Metall-Multipoden in Lösung zu einer großen Herausforderung macht. Metall-Nanodendrite sind eine weitere Klasse von interessanten Nanostrukturen mit großem Potenzial für katalytische^[9] und Sensor-Anwendungen.^[10]

In den letzten zehn Jahren wurden bemerkenswerte Fortschritte bei der formkontrollierten Synthese von kolloidalen Metall-Nanokristallen in Lösung erzielt,^[1,11] und es ist heute möglich, hochverzweigte Nanostrukturen wie Multipoden und Nanodendrite aus zahlreichen Metallen herzustellen, einschließlich Pt,^[9,12] Pd,^[13] Au,^[14] Ag^[10,15] und Rh.^[16] Frühe Synthesen verzweigter Metall-Nanokristalle wurden zumeist empirisch erarbeitet, und die Mechanismen, die dem anisotropen Wachstum von Multipoden oder Nanodendriten zugrunde liegen, blieben sehr lange Zeit unverstanden. Ein genaues Verständnis der Wachstumsmechanismen verzweigter Metall-Nanokristalle wird uns Möglichkeiten an die Hand geben, um komplexere Nanostrukturen mit neuartigen katalytischen, optischen und elektronischen Eigenschaften gezielt zu entwerfen und herzustellen.

[*] Dr. B. Lim,^[†] Prof. Y. Xia
Department of Biomedical Engineering, Washington University
St. Louis, MO 63130 (USA)
E-Mail: xia@biomed.wustl.edu

[†] Derzeitige Adresse: School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University (Korea)

In diesem Kurzaufsatz diskutieren wir, wie Metall-Nanokristalle hochverzweigte Morphologien bilden können, und wir beschreiben jüngste Fortschritte bei der Synthese solcher Strukturen durch kinetisch kontrolliertes Überwachsen, aggregationsbasiertes Wachstum, heterogenes Kristallwachstum, selektives Ätzen und templatelenkte Methoden (Abbildung 1). Wir beschränken uns auf Systeme, deren Wachstumsmechanismus einigermaßen verstanden ist. Außerdem heben wir einige Beispiele von verzweigten Metall-Nano-

kristallen für katalytische und elektrokatalytische Anwendungen hervor.

2. Multipoden durch Überwachsen von Nanokristallen

Bei Synthesen in Lösung neigen Nanokristalle von fcc-Metallen zur Bildung polyedrischer Formen wie abgestumpften Oktaedern, Würfeln, Oktaedern, Ikosaedern und Dekaedern. Welche Form gebildet wird, hängt von der Zwillingsstruktur des Impfkristalls und den relativen Wachstumsgeschwindigkeiten der kristallographischen Flächen ab.^[1,11] Verglichen mit einem polyedrischen Nanokristall des gleichen Volumens weist ein Nanokristall mit hochverzweigter Morphologie eine größere Oberfläche und damit auch höhere Oberflächenenergie auf. Demzufolge ist die Bildung von multipodalen Nanokristallen thermodynamisch nicht begünstigt und erfordert ein kinetisch kontrolliertes Wachstum. Bei geringen Wachstumsgeschwindigkeiten kann ein Nanokristall einen Relaxationsprozess eingehen, bei dem Adatome auf der Nanokristalloberfläche wandern, um die Gesamtoberflächenenergie zu minimieren.^[17] Das Ergebnis eines solchen Prozesses wird ein polyedrischer Nanokristall mit niedrig indizierten Kristallflächen sein. Wird die Wachstumsgeschwindigkeit über das thermodynamisch kontrollierte Regime hinaus erhöht, so kann ein anisotropes Wachstum stattfinden, d.h., die Anlagerung von Atomen verläuft nun schneller als die Diffusion der Adatome, wodurch die hoch-energetischen Kristallflächen rascher wachsen als die niederenergetischen.^[18]

Verschiedene Ansätze wurden entwickelt, um ein anisotropes Wachstum von Nanokristallkeimen zu multipodalen Strukturen herbeizuführen. Zum Beispiel haben wir eine kinetisch kontrollierte Polyolsynthese als eine ausgezeichnete Strategie zur Herstellung multipodaler Pt-Nanokristalle beschrieben.^[12c] Bei diesem Ansatz wurden Fe^{III}-Spezies in Verbindung mit (im Polyolprozess vorliegendem) O₂ als Ätzmittel für Pt-Atome genutzt, um die anfängliche Konzentration an Pt-Keimen auf einem extrem niedrigen Niveau zu halten. Beim Wechsel zu einer N₂-Atmosphäre wurde der oxidative Ätzzvorgang blockiert, sodass die Konzentration an Pt-Atomen abrupt anstieg. Das Erzeugen einer hohen Kon-

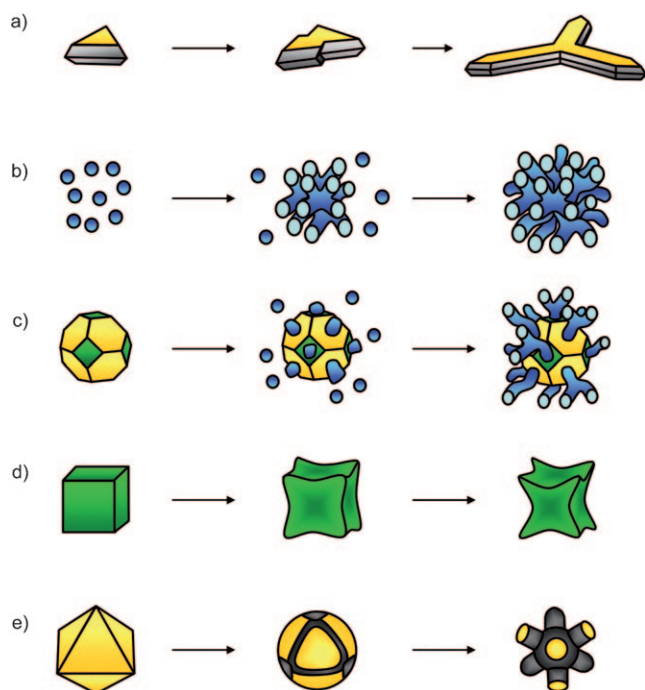


Abbildung 1. Verschiedene Zugänge zu verzweigten Metall-Nanokristallen: a) anisotropes Überwachsen zur Bildung einer multipodalen Struktur (Wiedergabe nach Lit. [12h], Copyright 2007 American Chemical Society); b) aggregationsbasiertes Wachstum zur Bildung eines Nanodendriten; c) aggregationsbasiertes Wachstum in Gegenwart eines „fremden“ Nanokristallkeims zur Bildung eines Dimetall-Nanodendriten; d) selektives Ätzen von Flächen und Kanten in Verbindung mit Überwachsprozessen entlang der Ecken (Wiedergabe nach Lit. [12o], Copyright 2009 American Chemical Society); e) selektives Ätzen an Ecken und Kanten (Wiedergabe nach Lit. [15e], Copyright 2010 American Chemical Society).



Younan Xia wurde 1965 in Jiangsu, China, geboren und studierte an der University of Science and Technology of China (USTC), am Fujian Institute of Research und an der University of Pennsylvania (M.Sc. 1993 bei Alan G. MacDiarmid). Er promovierte 1996 in physikalischer Chemie an der Harvard University (bei George M. Whitesides) und begann danach seine eigenständige Laufbahn als Assistant Professor an der University of Washington in Seattle, wo er 2002 zum Associate Professor und 2004 zum Full Professor befördert wurde. 2007 wechselte er als James M. McKelvey-Professor an das Department of Biomedical Engineering an der Washington University in St. Louis. Seine Forschungen gelten der Synthese von Nanomaterialien mit spezifischen Eigenschaften.



Byungkwan Lim wurde 1975 in Seoul, Korea, geboren und studierte an der School of Chemical and Biological Engineering der Seoul National University (B.S. 1998, M.S. 2000, Promotion 2004). Anschließend arbeitete er drei Jahre in der Forschung und Entwicklung bei LG Chem, Korea, an der Synthese und Strukturanalyse von Polymeren. Ab 2007 absolvierte er ein Postdoktorat in der Arbeitsgruppe von Younan Xia, bevor er 2010 als Assistant Professor an die Sungkyunkwan University in Korea wechselte. Seine Forschungen gelten unter anderem der Synthese von Nanomaterialien und der Herstellung von flexiblen Funktionseinheiten.

zentration an Pt-Atomen bei einer niedrigen Konzentration an Pt-Keimen führte zu einer Beschleunigung der Wachstumskinetik und dem Überwachsen der Keime zu Multipoden mit zwei bis sechs Armen (Abbildung 2a).

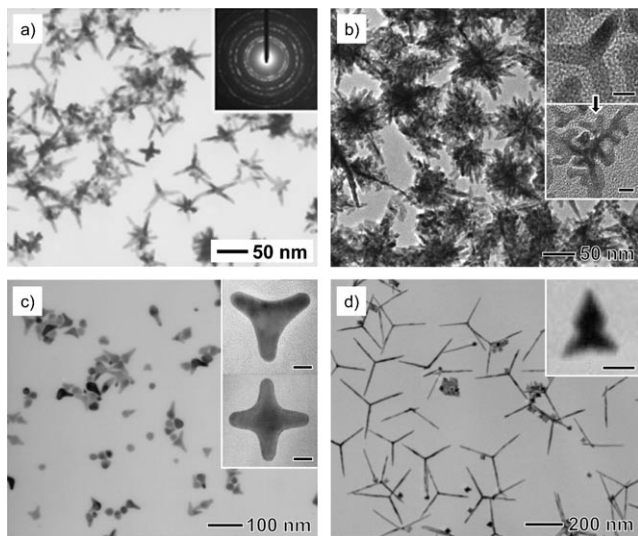


Abbildung 2. Verschiedene Arten von multipodalen Metall-Nanokristallen: a) Pt-Multipoden, hergestellt durch Beeinflussung der Wachstumskinetik eines Polyolprozesses (Wiedergabe nach Lit. [12c]); b) Pd-Multipoden, hergestellt durch Reduktion von Bis(acetonitril)palladium(II)-chlorid bei Raumtemperatur unter 3 bar H_2 in Gegenwart von Oleylamin und Oleinsäure als Tenside (Wiedergabe nach Lit. [13c], Copyright 2010 American Chemical Society); c) Au-Multipoden, hergestellt durch Reduktion von $HAuCl_4$ in wässriger Lösung bei Raumtemperatur mit L-Ascorbinsäure als Reduktionsmittel in Gegenwart von CTAB, Spuren Mengen vorgebildeter Ag-Nanoplättchen und NaOH (Wiedergabe nach Lit. [14a], Copyright 2003 American Chemical Society); d) planare Pt-Tripoden, hergestellt durch Reduktion von $[Pt(acac)_2]$ in Diphenylether mit 1-Adamantancarbonsäure und 1-Hexadecylamin als Capping-Reagentien (Wiedergabe nach Lit. [12h], Copyright 2007 American Chemical Society). Die Skalenbalken in den Einschüben entsprechen 10 nm.

Vor kurzem berichteten Tilley und Mitarbeiter über die Synthese von multipodalen Pd-Nanokristallen (Abbildung 2b) durch Reduktion von Bis(acetonitril)palladium(II)-chlorid bei Raumtemperatur unter Hochdruck- H_2 in Gegenwart von Oleylamin und Oleinsäure als Tenside.^[13c] Die Autoren untersuchten die Wachstumsgeschwindigkeit der Pd-Nanokristalle bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen mit In-situ-Synchrotron-Röntgenbeugungstechniken und konnten die Bildung von Pd-Multipoden bei hohen Wachstumsgeschwindigkeiten bestätigen. Erwartungsgemäß wurden bei langsamem Wachstum polyedrische Nanokristalle mit Ikosaederform erhalten. Während des Wachstums der Primärarme wurden außerdem Sekundärverzweigungen beobachtet (Abbildung 2b, Einschübe), was auf eine gesteigerte Wachstumsgeschwindigkeit in späten Stufen der Synthese zurückgeführt wurde.

Multipoden, die Arme mit hohen Aspektverhältnissen aufweisen, werden für Au selten beobachtet. Dies könnte mit einem hohen Diffusionskoeffizienten von Au zusammenhängen.^[19] Ein Absenken der Reaktionstemperatur könnte

das isotrope Wachstum zugunsten eines anisotropen Wachstums zurückdrängen. Chen und Mitarbeiter erhielten eine Mischung von Au-Multipoden mit unterschiedlichen Morphologien (Abbildung 2c; monopodal (25 %), bipodal (23 %), tripodal (9 %) und tetrapodal (3 %)) durch die Reduktion von $HAuCl_4$ mit L-Ascorbinsäure bei Raumtemperatur in wässriger Lösung in Gegenwart einer hohen Konzentration von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Spuren Mengen von vorgebildeten Ag-Nanoplättchen.^[14a] Natriumhydroxid (NaOH) wurde ebenfalls genutzt, um die Bildung von Au-Multipoden zu beschleunigen. Monopodale und bipodale Strukturen wurden als Intermediate in unterschiedlichen Phasen der Strukturbildung der tripodalen und tetrapodalen Morphologien identifiziert. Es wurde vorgeschlagen, dass die selbstorganisierten Strukturen des konzentrierten CTAB eine wichtige Rolle bei der Bildung multipodaler Formen spielen. In einer verwandten Studie beobachteten Schatz und Mitarbeiter, dass die Reaktion deutlich beschleunigt wurde, wenn H_2O_2 und Natriumcitrat als gemeinsame Reduktionsmittel für die Raumtemperatur-Reduktion von $HAuCl_4$ in wässriger Lösung eingesetzt wurden; die Umsetzung lieferte Au-Tripoden in 40–50 % Ausbeute.^[14b] Gold-Multipoden wurden auch durch eine homogene Kristallwachstumsmethode hergestellt.^[14c] Die Synthese wurde bei Raumtemperatur durch Reduktion von $HAuCl_4$ mit L-Ascorbinsäure in Gegenwart von CTAB und wechselnden Mengen vorgebildeter Au-Keime durchgeführt. Multipodale Au-Nanokristalle (70 % Ausbeute) wurden nur erhalten, wenn ein hohes Verhältnis von Au^{III} -Ionen zu Au-Keimen vorlag.

Bei der Multipodenbildung kann auch die Zwillingsstruktur der Keime eine wichtige Rolle für die Zahl und Symmetrie der entstehenden Arme spielen. Durch Reduktion einer $[Pt(acac)_2]$ -Vorstufe in einem organischen Medium erhielten Yang und Mitarbeiter planare Pt-Tripoden (25 % Ausbeute) (Abbildung 2d).^[12b] Eine Mikroskopiastudie offenbarte, dass die Tripoden durch Überwachsen entlang der drei Ecken eines dreieckigen Keims mit einer einzelnen {111}-Zwillings Ebene parallel zu seiner oberen und unteren Fläche gebildet wurden (Abbildung 2d, Einschub; siehe auch Abbildung 1a). Neben Tripoden wurden in dieser Synthese auch Mono- und Bipoden erhalten, von denen man annimmt, dass sie aus ikosaedrischen oder dekaedrischen Keimen mit multiplen Zwillingsdefekten entstanden. Schatz und Mitarbeiter schlugen vor, dass auch ihre Au-Tripoden durch Überwachsen an dreieckigen Keimen entstanden sind, die in der gleichen Charge gefunden wurden.^[14b]

Wie aus diesen Beispielen ersichtlich ist, weisen die durch Aufwuchsprozesse gebildeten Multipoden gerade Arme mit hohen Aspektverhältnissen auf, was ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zwischen diesen und anderen verzweigten Nanostrukturen, die durch Aggregation oder Ätzen gebildet werden, sein könnte (siehe Abschnitte 3–5). Allerdings wurden bisher nur Mischungen von Multipoden mit unterschiedlichen Abmessungen und Anzahl der Arme erhalten. Eine präzise Morphologiekontrolle von Metall-Multipoden in Lösung bleibt nach wie vor eine gewaltige Herausforderung. Um dieses Ziel zu erreichen, sollten sowohl die Wachstumskinetik als auch die Zwillingsstruktur der Keime

gezielter gesteuert werden. Die Auswahl eines geeigneten stabilisierenden oder Capping-Liganden könnte ebenfalls entscheidend für die einheitliche Bildung einer bestimmten multipodalen Morphologie sein. Der Einfluss von Liganden auf das Wachstum multipodaler Strukturen muss aber erst noch erforscht werden.

3. Dendritische Nanostrukturen durch aggregationsbasiertes Nanokristallwachstum

Kürzliche experimentelle Studien haben gezeigt, dass Partikelkoaleszenz (Partikelanlagerung) eine wichtige Rolle beim Nanokristallwachstum spielen kann.^[17,20] Partikelanlagerung wird häufiger bei kleinen Partikeln beobachtet, sowohl wegen ihrer höheren Energie (aufgrund ihres größeren Oberfläche-Volumen-Verhältnisses) als auch wegen einer höheren Stoßfrequenz (aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit). Beim aggregationsbasierten Nanokristallwachstum wird die Oberflächenenergie durch den paarweisen Zusammenschluss von Oberflächen verringert, was eine starke thermodynamische Triebkraft für die Partikelkoaleszenz liefert.^[20a,b]

Wenn Nanopartikel durch Brownsche Bewegung diffundieren können, aggregieren sie bevorzugt in einer diffusionskontrollierten Weise, sodass entsprechend ein dendritisches Wachstum stattfinden kann.^[21] Eine der ersten Computerstudien, die ein dendritisches Wachstum durch diffusionsbestimmte Aggregation (DLA; diffusion-limited aggregation) postulierte, wurde 1981 von Witten und Sander veröffentlicht.^[22] Die Autoren verwendeten ein einfaches, quadratisches Gittermodell, demnach einem wachsenden Aggregat von Partikeln nacheinander beliebig diffundierende Partikel zugefügt wurden. Basierend auf diesem Modell wurde die Bildung eines großen Aggregats mit zufälliger Verzweigung, einer offenen dendritischen Struktur und struktureller Selbstähnlichkeit nachgewiesen (Abbildung 3).

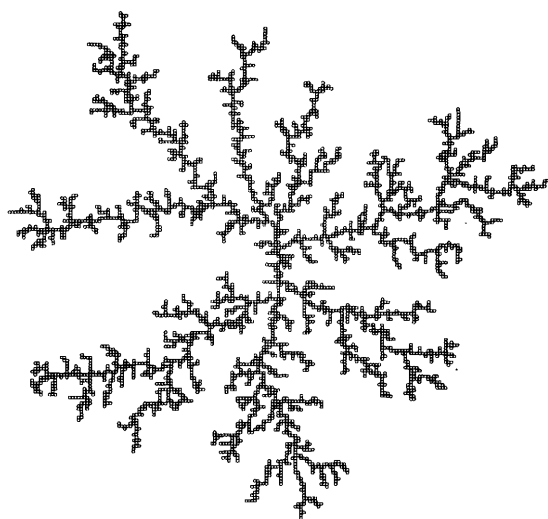


Abbildung 3. Computersimulation eines diffusionsbestimmten Aggregats bestehend aus 3600 Partikeln an einem quadratischen Gitter (Wiedergabe nach Lit. [22], Copyright 1981 American Physical Society).

Im DLA-Modell ist die Wahrscheinlichkeit, ein beliebig diffundierendes Partikel in der Umgebung des Dendrimerkerns anzutreffen, extrem niedrig. Grund ist der Abschirmeffekt der Dendrimer Spitzen, die die ankommenden diffundierenden Partikel sehr wirksam abfangen.^[21] Anzumerken ist, dass ein diffusionsbestimmtes Aggregat nur dann entsteht, wenn die Partikelkonzentration niedrig ist und der Aggregationsprozess ausschließlich von der Diffusion abhängt.

Dreidimensionale dendritische Nanostrukturen wurden in mehreren Fällen bei der wässrigen Synthese von Pt-Nanokristallen durch Reduktion eines Pt-Salzes wie K_2PtCl_4 durch L-Ascorbinsäure in Gegenwart eines polymeren Stabilisators oder Tensids wie Poly(vinylpyrrolidon) (PVP), Pluronic F127, Tetradecyltrimethylammoniumbromid oder Natriumdodecylsulfat beobachtet.^[12a,g,m,n] In den meisten dieser Studien wurde ein Mechanismus aus langsamer Keimbildung und schnellem, durch autokatalytische Reduktion vermitteltem Wachstum vorgeschlagen,^[23] um die Entstehung der dendritischen Nanostrukturen zu erklären. Eine neuere Studie unserer Arbeitsgruppe hat hingegen gezeigt, dass diese Art von Pt-Nanostrukturen nicht durch Überwachsen entstehen, sondern vielmehr aus der Selbstorganisation kleiner, anfänglicher Pt-Partikel hervorgehen (Abbildung 4; siehe auch Abbildung 1b).^[24] Wie Abbildung 4a zeigt, entstehen in sehr frühen Phasen der Synthese große Mengen an kleinen Pt-Partikeln (<3 nm) neben einigen

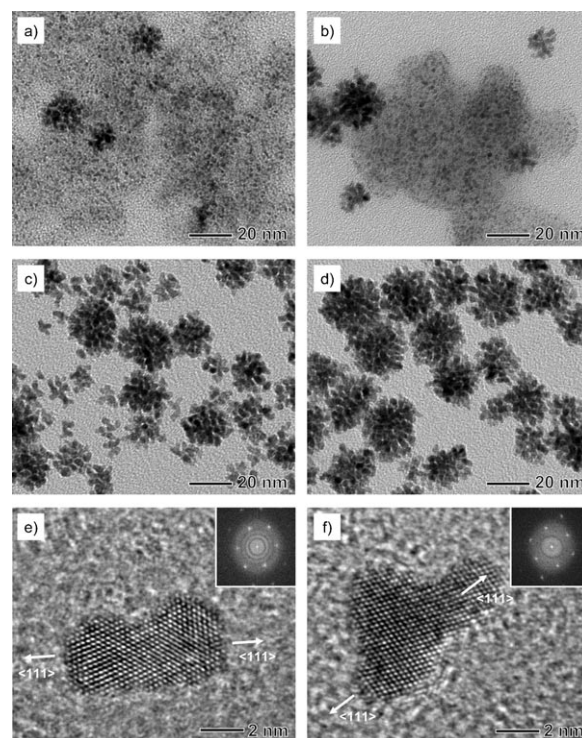


Abbildung 4. a–d) TEM-Bilder (Transmissionselektronenmikroskopie) der morphologischen Entwicklung von Pt-Nanodendriten. Die Reaktion wurde durch Reduktion von K_2PtCl_4 mit L-Ascorbinsäure in Wasser und in Gegenwart von PVP als Stabilisator durchgeführt. Reaktionsdauer: a) 1, b) 2, c) 5, und d) 10 min. e,f) Hochauflöste TEM-Bilder von kleinen Pt-Aggregaten nach 5 min Reaktionsdauer (Wiedergabe nach Lit. [24], Copyright 2010 Springer).

großen Partikeln unterschiedlicher Aggregationsgrade. Die Zahl der kleinen Partikel nimmt im Verlauf der Reaktion ab (Abbildung 4b,c), bis sie schließlich ganz verschwunden sind und Pt-Nanodendrite zurückbleiben (Abbildung 4d). Dies weist darauf hin, dass der Wachstumsprozess durch Partikelanlagerung erfolgt ist. Kleine Pt-Aggregate, die aus einigen wenigen Partikeln bestehen, haben lineare oder verzweigte Strukturen (Abbildung 4e,f). Ihre Beugungslinien sind perfekt entlang der langen Achse ausgerichtet, was ein klares mechanistisches Indiz für ihre Bildung durch orientierte Anlagerung ist.^[20] Beim Prozess der orientierten Anlagerung ordnen sich benachbarte Partikel so an, dass sie eine gemeinsame kristallographische Orientierung haben. Allerdings wurde gezeigt, dass die Pt-Nanodendrite polykristallin sind,^[12n,24] was auf die Beteiligung von Verzwillingungen und/oder fehlerhaften Anlagerungen mit kleinen Fehlorientierungen an der Grenzfläche hinweist.^[25] Nanodendrite mit dichten Kernstrukturen resultieren vermutlich aus der hohen Partikelkonzentration in sehr frühen Phasen der Synthese, in denen die Partikel möglicherweise nicht den durch das einfache DLA-Modell vorhergesagten Aggregationsprozessen unterliegen. Die Bildung von dichten Kernen durch umfangreiche Selbstaggregation könnte zu einem gewissen Grad vermieden werden, indem man die Konzentration einer an der Synthese beteiligten Pt-Vorstufe senkt.^[12m] Ähnliche dendritische (oder schaumartige) Morphologien wurden auch mit anderen Metallen wie Ni, Ru und Rh beobachtet, und ihr Wachstumsmechanismus wurde einem DLA-Prozess zugeschrieben.^[26]

4. Dimetall-Nanodendrite durch heterogene Kristallisation

Die Verwendung von heterogenen Kristallkeimen hat sich als eine leistungsfähige Methode für die präzise Kontrolle der Morphologie und Zusammensetzung von Dimetall-Nanokristallen erwiesen.^[27] Bei diesem Verfahren dienen vorgebildete Nanokristalle als Keime für das Kristallwachstum eines zweiten Metalls. Die Methode ermöglichte auch die Herstellung von Dimetall-Nanodendriten mit hochverzweigten Morphologien, bei denen die eine Metallsorte als Träger und die zweite als Dendrit fungiert. Zum Beispiel wurden Au-Pt-Nanodendrite durch die Reduktion von $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ in einem organischen Medium wie Oleylamin/Diphenylether oder Oleylamin/Decahydronaphthalin in Gegenwart von Au-Nanokristallen als Keime synthetisiert.^[28]

Wir berichteten vor kurzem über eine wässrige Syntheseroute für Dimetall-Nanodendrite bestehend aus einer dichten Anordnung von Pt-Dendriten an einem Pd-Nanokristallkern (Abbildung 5).^[29] Bei diesem Ansatz wurden abgestumpfte oktaedrische Nanokristalle von Pd mit einer mittleren Größe von 9 nm als Kristallkeime genutzt, um das dendritische Wachstum von Pt bei Reduktion von K_2PtCl_4 durch L-Ascorbinsäure in wässriger Lösung zu dirigieren. Die erhaltenen Pd-Pt-Nanodendrite zeigten eine dreidimensionale Morphologie mit Pt-Dendriten, die über die gesamte Oberfläche des Pt-Keims verteilt waren. Ein interessantes Merkmal dieser Nanostruktur ist die epitaxiale Beziehung

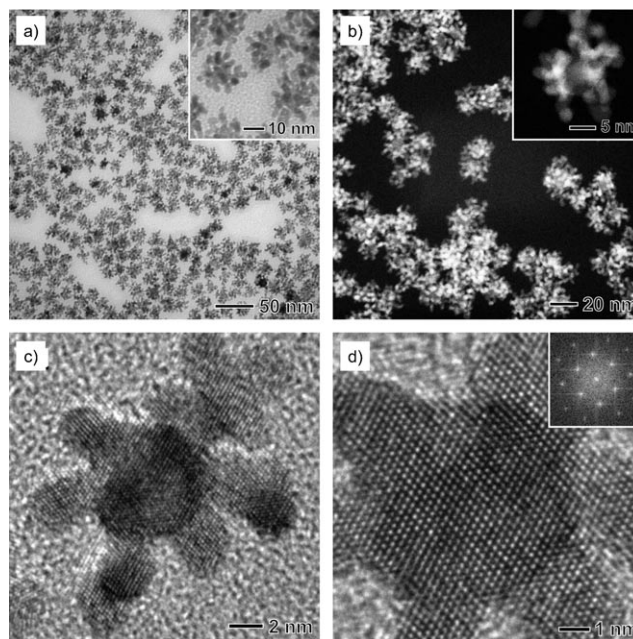


Abbildung 5. Elektronenmikroskopische Charakterisierung von Pd-Pt-Nanodendriten, die durch Reduktion von K_2PtCl_4 mit L-Ascorbinsäure in Gegenwart von abgestumpften oktaedrischen Pd-Keimen in wässriger Lösung hergestellt wurden: a) TEM; b) Weitwinkel-Dunkelfeld-TEM; c, d) HRTEM (Wiedergabe nach Lit. [29], Copyright 2009 American Association for the Advancement of Science).

zwischen dem Pd-Kern und den Pt-Dendriten (Abbildung 5 d), die auf die hohe Gitterübereinstimmung der beiden Metalle zurückgeführt werden kann (Pd und Pt haben eine Gitterabweichung von nur 0.77%). Eine ähnliche Struktur wurde auch von Peng und Yang für Pd-Pt-Nanokristalle beobachtet, die aus $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ in Oleylamin/Diphenylether mit Pd-Nanokristallen als Keime erhalten wurden.^[30]

In unserer allerneuesten Studie haben wir gefunden, dass in den frühen Phasen der Synthese von Pd-Pt-Nanodendriten sowohl homogene als auch heterogene Keimbildung von Pt stattfand. Demnach entstanden die Pt-Dendrite durch Anlagerung von kleinen Pt-Partikeln, die durch homogene Keimbildung in Lösung gebildet wurden (Abbildung 6; siehe auch Abbildung 1).^[24] Diese Beobachtungen sind im Widerspruch zu den zuvor postulierten Mechanismen, die nur eine heterogene Keimbildung und nachfolgende Atomanlagerung einbeziehen.^[28,29] Unser Befund lässt vermuten, dass homogene Keimbildung und Partikelanlagerung auch bei anderen Synthesen von Dimetall-Nanodendriten von Bedeutung sind. Bemerkenswert ist auch, dass die Pd-Pt-Nanodendrite im Unterschied zu den reinen Pt-Nanodendriten (siehe Abschnitt 3) eine relativ offene dendritische Struktur ohne nennenswerte Überlappung zwischen den Pt-Dendriten aufweisen – und dies, obwohl beide Nanostrukturen nicht nur über den gleichen Mechanismus der Partikelanlagerung gebildet werden, sondern auch bei derselben Konzentration der Pt-Vorstufe hergestellt wurden.^[24,29] Die abgestumpften oktaedrischen Pd-Keime scheinen eine entscheidende Rolle für die Bildung einer offenen dendritischen Struktur zu spielen, indem sie multiple Bindungsstellen für die Partikelanlage-

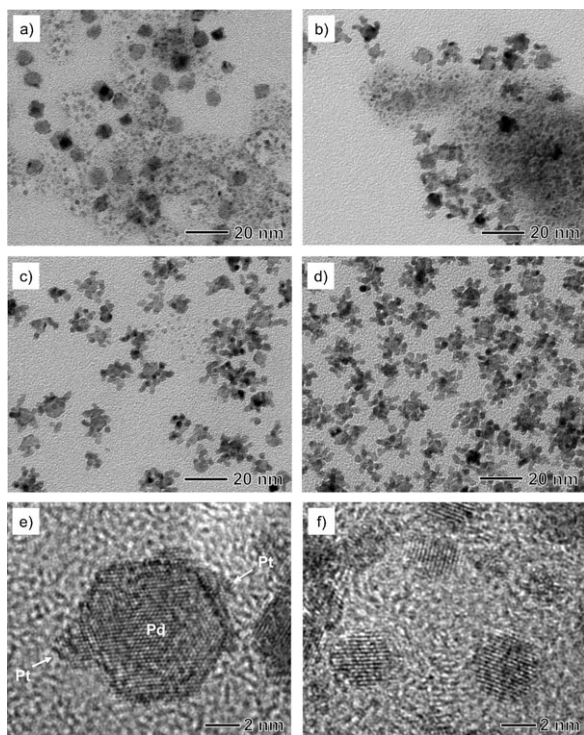


Abbildung 6. a–d) TEM-Bilder, die die Entstehung der in Abbildung 5 gezeigten Pd-Pt-Nanodendrite zeigen. Reaktionsdauer: a) 1, b) 2, c) 5, d) 10 min. e, f) HRTEM-Bilder der in (a) gezeigten Probe: e) ein Pd-Pt-Partikel mit Pt-Ausbeulungen, gebildet durch heterogene Kristallisation; f) kleine Pt-Partikel, gebildet durch homogene Kristallisation in Lösung (Wiedergabe nach Lit. [24], Copyright 2010 Springer).

ung bieten, die räumlich voneinander getrennt sind, sodass Überlappungen und Fusionierungen der wachsenden Pt-Dendrite vermieden werden. Diese Synthesestrategie ausgehend von heterogenen Kristallkeimen könnte auf die Bildung von offenen dendritischen Metall-Nanostrukturen höherer Generationen und variierender Zusammensetzung bei unverändert offener Struktur ausgedehnt werden.

5. Bildung von Verzweigungen durch selektives Ätzen

Korrosion ist ein bekanntes und verbreitetes Phänomen in der Natur und kann in vielen verschiedenen Formen auftreten, z.B. Ätzung, Lochfraß, galvanischer Austausch und Entlegierung.^[31] Obwohl im Allgemeinen unerwünscht, kann Korrosion als eine vielseitige Route zur Bildung von Metall-Nanostrukturen mit ungewöhnlichen Morphologien genutzt werden. Wird eine Nanokristallsynthese an der Luft in Gegenwart von Liganden wie Halogenid-Ionen oder Fe^{III}-Spezies durchgeführt, so kann es zu einem oxidativen Ätzen kommen (siehe Abschnitt 2).^[1] In früheren Studien zur formkontrollierten Synthese von Metall-Nanokristallen wurden Ätzprozesse zur Kontrolle der Kristallinität von Kristallkeimen,^[32] zur Herstellung hohler Strukturen^[33] und zur Abstumpfung scharfer Ecken^[34] verwendet. In neueren Arbeiten haben sich Ätzverfahren auch als eine extrem leis-

tungsfähige Methode zur Umwandlung von polyedrischen Metall-Nanokristallen in hochverzweigte Strukturen erwiesen.

Tilley und Mitarbeiter beobachteten bei der Synthese von Pt-Nanokristallen aus [Pt(acac)₂] in Toluol/Oleylamin die Umwandlung von Nanowürfeln zuerst in Oktapoden und dann in hochverzweigte Strukturen (Abbildung 7).^[12o] Diese

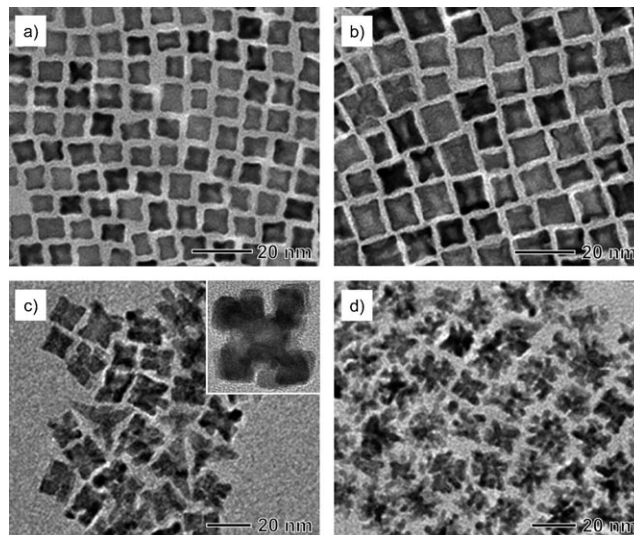


Abbildung 7. TEM-Bilder, die die Umwandlung von Pt-Nanowürfeln in verzweigte Strukturen durch selektives Ätzen der Flächen und Kanten der Nanowürfel in Kopplung mit einem Überwachungsprozess zeigen. Die Reaktion wurde bei einer hohen Konzentration von [Pt(acac)₂] in Toluol/Oleylamin durchgeführt. Reaktionsdauer: a) 75, b) 120, c) 240, d) 500 min (Wiedergabe nach Lit. [12o], Copyright 2009 American Chemical Society).

Strukturumwandlung wurde durch selektives Ätzen der Flächen und Kanten der Nanowürfel in Verbindung mit einem Überwachungsprozess herbeigeführt; beide Prozesse liefen simultan und mit vergleichbaren Geschwindigkeiten ab (siehe Abbildung 1d). Interessanterweise wurde der Ätzmechanismus nur dann beobachtet, wenn die Reaktion bei einer hohen Konzentration von [Pt(acac)₂] durchgeführt wurde. Da im Reaktionssystem keine Halogenid-Ionen oder O₂ vorhanden waren, schlugen die Autoren vor, dass das Ätzmittel aus dem Acetylacetonat stammt. Mit Bezug auf die früheren Studien von Masel und Mitarbeitern^[35] schlugen die Autoren weiterhin vor, dass eine Enolform von Acetylaceton über einen Chelatprozess als Ätzmittel fungiert.

Ein interessanter Ansatz für multipodale Ag-Nanokristalle wurde kürzlich von Yang und Mitarbeitern vorgestellt, die einer Suspension der frisch hergestellten oktaedrischen Ag-Nanokristalle ein geeignetes Ätzmittel zusetzten.^[15e] In Gegenwart von NH₄OH/H₂O₂/CrO₃, das ein relativ starkes Ätzgemisch ist, wurden die Ag-Oktaeder in Würfel mit leicht aufgerauter Oberfläche umgewandelt – gleichbedeutend mit der Umwandlung der Oktaederecken in die {100}-Flächen eines Würfels. Die Verwendung des relativ schwachen Ätzgemischs NH₄OH/H₂O₂ führte zur selektiven Ätzung der Ecken und Kanten des Oktaeders unter Bildung von okta-

podalen Nanokristallen mit der gleichen Symmetrie wie die ursprünglichen Oktaeder (Abbildung 8; siehe auch Abbildung 1e). Der Schlüssel, um Nanokristalle gewünschter Morphologie zu erhalten, ist die Wahl eines Ätzmittels pas-

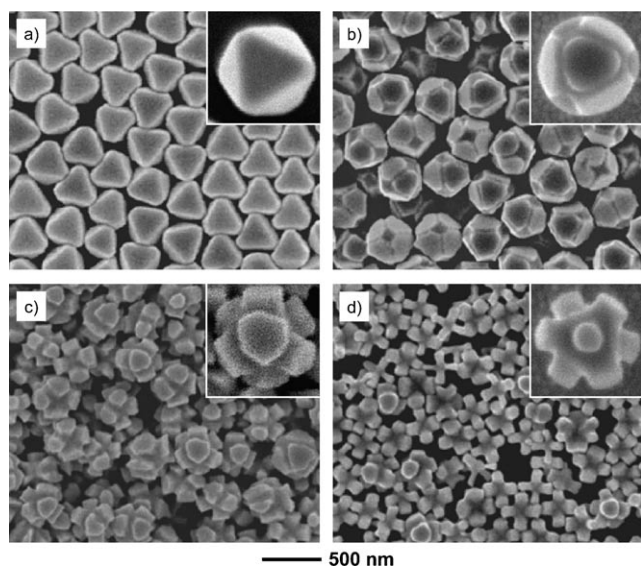


Abbildung 8. SEM-Bilder, die das Ätzen von oktaedrischen Ag-Nanokristallen zeigen: a) Ag-Oktaeder als Ausgangsmaterial; b–d) Ag-Nanokristalle, erhalten durch Zugabe steigender Mengen des Ätzmittels $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Wiedergabe nach Lit. [15e], Copyright 2010 American Chemical Society).

sender Stärke: Ein zu starkes Ätzmittel kann ein isotropes Ätzen bewirken, während ein zu schwaches Ätzmittel möglicherweise nicht in der Lage ist, mit der Oberfläche eines Nanokristalls in Gegenwart stabilisierender Liganden zu reagieren.

6. Verzweigte Nanokristalle durch templatgelenkte Synthese

Templatgelenkte Synthesen wurden vielfach zur Herstellung anorganischer Nanostrukturen eingesetzt.^[36] Im Allgemeinen dient das Templat als Gerüst zur Aufnahme eines Materials (entweder direkt oder nach Bildung in situ; entweder im Inneren der Struktur oder an der Oberfläche), das zu einer Nanostruktur geformt wird, deren Morphologie einem Abdruck des Templates entspricht. Wir haben kürzlich eine templatgelenkte Methode für die Herstellung von Au-Multipoden vorgestellt (Abbildung 9).^[14f] Bei diesem Ansatz diente ein dreidimensionales Gitter bestehend aus einheitlichen Fe-Nanopartikeln, die durch Selbstorganisation an einem magnetischen Rührstab ausgerichtet waren, als Templat (Abbildung 9b). Dieses einzigartige Templat nahm nicht nur an der chemischen Reaktion teil, sondern zersetzte sich auch spontan an einem bestimmten Punkt der Reaktion unter Freisetzung der Produkte. Bei Zugabe von AuCl fand eine galvanische Austauschreaktion zwischen Fe und Au^{I} statt, die

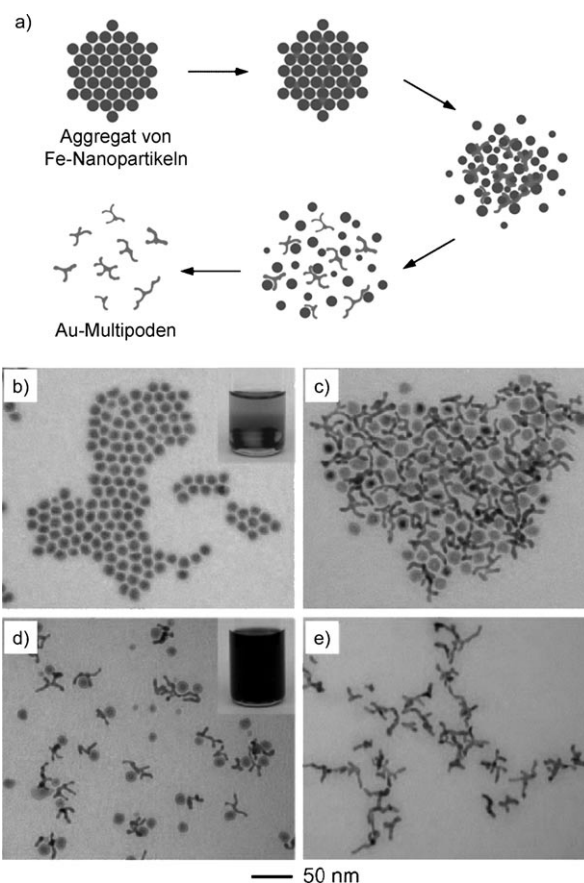


Abbildung 9. a) Bildung von Au-Multipoden in einem selbstzerstörenden Templatgitter aus Fe-Nanopartikeln: 1) Au nukleiert in den Lücken von aggregierten Fe-Nanopartikeln mittels einer Austauschreaktion zwischen Fe und Au^{I} ; 2) Au bildet multipodale Morphologien; 3) Au-Multipoden werden gesammelt und durch Auflösen der verbliebenen Fe-Nanopartikel mit H_2SO_4 gereinigt. TEM-Bilder b) von Fe-Nanopartikeln, c) der Probe nach Zugabe einer Au-Vorstufe, d) der vollständig deaggregierten Fe-Nanopartikel und Au-Multipoden und e) der Au-Multipoden nach Entfernen von verbliebenem Fe (Wiedergabe nach Lit. [14f]).

zur Bildung von hochverzweigten Au-Nanostrukturen in den Lücken des Templates führte (Abbildung 9c). Im Verlauf der Reaktion führten die Volumenausdehnung infolge des Au/Fe-Austauschs sowie auch der Verbrauch an Fe zu einer allmählichen Schwächung der Wechselwirkung zwischen den Fe-Nanopartikeln, bis sich das Gitter der Fe-Nanopartikel letztlich spontan zersetzte und die Au-Multipoden freigab (Abbildung 9d). Die verbliebenen, nichtumgesetzten Fe-Nanopartikel konnten durch Waschen der Proben mit H_2SO_4 oder HNO_3 leicht entfernt werden. Die erhaltenen Au-Multipoden waren hauptsächlich aus verzweigten Armen aufgebaut, wie in Abbildung 9e gezeigt. Verglichen mit den klassischen templatgelenkten Methoden zeichnet sich dieser Ansatz durch eine Reihe charakteristischer Merkmale aus: 1) Das System arbeitet auf einer rund 100-mal kleineren Längenskala als z.B. bei der Verwendung von Latexkügelchen zur Herstellung von inversen Opalen. 2) Das Templat nimmt direkt an der Reaktion teil. 3) Das Templat zerfällt spontan während der Synthese. 4) Das Endprodukt hat eine

hochverzweigte Morphologie. Die Strategie kann höchstwahrscheinlich auf andere Metallsysteme ausgedehnt werden.

7. Katalytische Eigenschaften und Anwendungen

Edelmetall-Nanokristalle sind als Katalysatoren für eine Vielfalt von chemischen und elektrochemischen Reaktionen eingesetzt worden.^[2] Von besonderem Interesse sind hochverzweigte Strukturen, die aufgrund ihrer hohen Dichte an Kanten, Ecken und Stufen eine große spezifische Oberfläche und hohe spezifische Aktivität (d. h. Aktivität pro Einheitsoberfläche) aufweisen. In einer Reihe von Studien haben sich verzweigte Metall-Nanokristalle als vielversprechende Katalysatoren oder Elektrokatalysatoren mit deutlich erhöhter Aktivität erwiesen.^[12i,j,14e,24,28–30] Zum Beispiel untersuchten El-Sayed und Mitarbeiter die katalytischen Eigenschaften von mehrarmigen Pt-Nanokristallen (hergestellt aus tetraedrischen Pt-Nanokristallen als Keime) in der Elektronentransferreaktion zwischen Hexacyanoferrat(III) und Thio-sulfat.^[12j] Die mehrarmigen Pt-Nanokristalle konnten dank ihrer größeren Zahl an Kanten, Ecken und hochindizierten Flächen die Aktivierungsenergie der Reaktion 1.6-fach stärker senken als die tetraedrischen Nanokristalle. Sun und Mitarbeiter konnten kürzlich nachweisen, dass sternförmige Au-Nanokristalle, die durch Reduktion von HAuCl_4 mit L-Ascorbinsäure in einem tief-eutektischen Lösungsmittel hergestellt wurden, in der elektrokatalytischen Reduktion von H_2O_2 eine weit höhere spezifische Aktivität aufweisen als eine polykristalline Au-Elektrode. Der Effekt wurde einer hohen Dichte von Oberflächenstufen zugeschrieben.^[14e]

Brennstoffzellen mit Protonenaustauschmembran (PEM) haben ein großes Potenzial für eine Vielzahl von Anwendungen (Elektroautos, tragbare elektronische Geräte und Stromerzeugung „vor Ort“).^[37] Allerdings wurde die langsame Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) an der Kathode einer PEM-Brennstoffzelle als eine der hauptsächlichen Einschränkungen für kommerzielle Anwendungen ausgemacht.^[38] In einer jüngsten Studie haben wir die in Abschnitt 4 diskutierten Pd-Pt-Nanodendrite als eine neue Klasse von Elektrokatalysatoren für PEM-Brennstoffzellen verwendet.^[24,29] Die Pd-Pt-Nanodendrite weisen eine spezifische elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA; electrochemically active surface area) von $57.1 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ auf. Dieser Wert entspricht 77% des Wertes des kommerziellen Pt/C-Katalysators ($74.0 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$) und ist dreimal größer als der Wert des kommerziellen Platinschwarz-Katalysators ($19.1 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$), was belegt, dass die hochverzweigte Struktur der Pd-Pt-Nanodendrite trotz der relativ großen Gesamtpartikelgröße eine genügend große Oberfläche bietet. Bei Raumtemperatur und 0.9 V gegen eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) waren die Pd-Pt-Nanodendrite in der ORR 2.5-fach aktiver (bezogen auf die Äquivalenzmasse von Pt) als der Pt/C-Katalysator und 5-fach aktiver als der Platinschwarz-Katalysator (Abbildung 10a,b). Auch die spezifische Aktivität der Pd-Pt-Nanodendrite war (je nach Temperatur) 3.1- bis 3.4-fach höher als die des Pt/C-Katalysators und 1.7- bis 2.0-fach höher als die des Platinschwarz-Katalysators, wie durch die beschleunigte ORR an der Oberfläche der Pd-

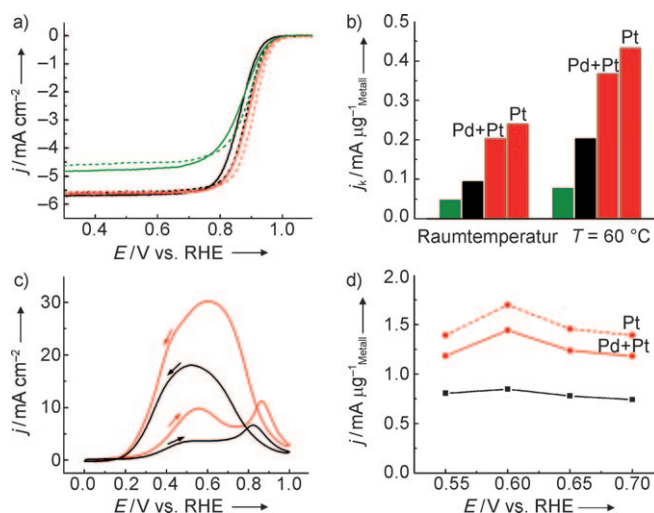


Abbildung 10. a,b) Vergleich der elektrokatalytischen Eigenschaften der Pd-Pt-Nanodendrite (gezeigt in Abbildung 5; rote Linien und Balken), des Pt/C-Katalysators (E-TEK, 20 Gew.-% Pt-Nanopartikel (3.2 nm) auf Kohlenstoffträger; schwarze Linien und Balken) und von Platinschwarz (Aldrich, Brennstoffzellenqualität; grüne Linien und Balken) in der ORR: a) ORR-Polarisationskurven, aufgenommen bei Raumtemperatur (durchgezogene Linien) und bei 60°C (gestrichelte Linien) in O_2 -gesättigten 0.1 M HClO_4 -Lösungen; b) massebezogene Aktivitäten bei 0.9 V gegen RHE (Wiedergabe nach Lit. [29], Copyright 2009 American Association for the Advancement of Science). c,d) Vergleich der elektrokatalytischen Eigenschaften der Pd-Pt-Nanodendrite (rote Linien) und der Pt-Nanodendrite (schwarze Linien) (gezeigt in Abbildung 4 d) in der Ameisensäureoxidation: c) CV-Kurven, aufgenommen bei Raumtemperatur in $0.25 \text{ M HCOOH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; d) massebezogene Aktivitäten (Wiedergabe nach Lit. [24], Copyright 2010 Springer). Die Metallbeladung der Pd-Pt-Nanodendrite, der Pt-Nanodendrite und des Pt/C-Katalysators betrug $15.3 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ auf einer glasartigen Kohlenstoffelektrode; die Metallbeladung des Platinschwarzkatalysators betrug $40.8 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$. In (b) und (d) sind die auf Pt und (Pd + Pt) massebezogenen Aktivitäten der Pd-Pt-Nanodendrite gezeigt.

Pt-Nanodendrite angezeigt wird. Die höhere ORR-Aktivität der Pd-Pt-Nanodendrite wurde auf die intrinsisch größere Oberfläche der dendritischen Morphologie und die bevorzugte Bildung von besonders ORR-aktiven Flächen (wie {111}, {110} und {311}) zurückgeführt. In einer Folgestudie^[24] wurde gefunden, dass die spezifische ECSA der Pd-Pt-Nanodendrite fast doppelt so groß ist wie die der reinen Pt-Nanodendrite ($28.8 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$), die in Abschnitt 3 diskutiert wurden. Dies belegt erneut, dass die offene dendritische Struktur eine größere Oberfläche ermöglicht. Es wurde auch gefunden, dass die Pd-Pt-Nanodendrite bezogen auf die Äquivalenzmasse an Pt in der ORR bis zu dreifach und in der Oxidation von Ameisensäure bis zu zweifach aktiver waren als die Pt-Nanodendrite (Abbildung 10c,d). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine Synthesemethodik auf der Grundlage heterogener Kristallkeime einen effizienteren Weg für die Herstellung von Pt-basierten Elektrokatalysatoren mit verbesserten Aktivitäten bietet. In einer neueren Studie stellten Wang und Mitarbeiter Pd-Pt-Nanodendrite auf Graphen-Nanoschichten her, indem sie Pt-Dendrite direkt auf Graphen-fixierten Pd-Nanokristallkeimen züchteten. Die massebezogene Aktivität dieser Dendrite in der Metha-

noloxidation war 3.0- bzw. 9.5-fach höher als die der kommerziellen Pt/C- und Platinschwarz-Katalysatoren.^[39]

Aus den Ergebnissen, die in diesem Abschnitt vorgestellt wurden, wird klar, dass Metall-Nanokristalle mit hochverzweigten Morphologien ein großes Potenzial für sowohl katalytische als auch elektrokatalytische Anwendungen haben. Bevor allerdings solche verzweigten Metall-Nanokatalysatoren als industrielle Katalysatoren kommerzialisiert werden können, gilt es noch eine Reihe von Hindernissen zu bewältigen, vor allem im Hinblick auf Katalysatorstabilität und die Produktion größerer Mengen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten Jahren wurden rasante Fortschritte bei der formkontrollierten Synthese von Metall-Nanokristallen erzielt. Allerdings befinden sich die kontrollierte Synthese und die Anwendung verzweigter Metall-Nanokristalle noch in ihren Anfängen, verglichen mit Nanokristallen mit konventionellen Formen wie Polyedern. Der Synthese verzweigter Metall-Nanokristalle kommt eine große Bedeutung zu, und zwar nicht nur aus akademischer Perspektive, sondern auch für die Entwicklung zukünftiger Katalysatorgenerationen mit verbesserter Aktivität in chemischen und elektrochemischen Reaktionen. Man darf vermuten, dass verzweigte Metall-Nanokristalle auch in vielen Bereichen jenseits der Katalyse Anwendung finden werden, z.B. in der Sensorik, der Bildgebung und der Nanofertigung.

In diesem Kurzaufsatz haben wir die Strategien für die Synthese verzweigter Metall-Nanokristalle in fünf Kategorien unterteilt: 1) kinetisch kontrolliertes Überwachsen, 2) aggregationsbasiertes Wachstum, 3) heterogenes Kristallwachstum, 4) selektives Ätzen und 5) templatgesteuerte Methoden. Bei der Diskussion dieser Strategien haben wir uns auf eine begrenzte Zahl von Beispielen aus der jüngeren Literatur beschränkt. Wichtig ist zu erwähnen, dass die meisten dieser Strategien modifiziert und auf andere Metallsysteme ausgedehnt werden können.

Genauere Einblicke in die Wachstumsmechanismen verzweigter Metall-Nanokristalle werden hilfreich sein, um die optimalen Bedingungen für die kontrollierte Synthese eines bestimmten Produkts festzulegen und komplexere Metall-Nanostrukturen entwerfen zu können. Es gibt keinen Zweifel, dass das Feld der Synthese und Anwendung verzweigter Metall-Nanokristalle von einem besseren Verständnis ihrer Wachstumsmechanismen und Eigenschaften enorm profitieren wird.

Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel der NSF (DMR-0804088) und der Washington University in St. Louis unterstützt.

Eingegangen am 6. April 2010

Online veröffentlicht am 18. November 2010

Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

- [1] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60.
- [2] a) L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693; b) G. A. Somorjai, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1223; c) G. Ertl, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] a) T. A. Taton, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *Science* **2000**, *289*, 1757; b) A. G. Tkachenko, H. Xie, D. Coleman, W. Glomm, J. Ryan, M. F. Anderson, S. Franzen, D. L. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4700; c) X. Zhang, M. A. Young, O. Lyandres, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4484; d) M. M.-C. Cheng, G. Cuda, Y. L. Bunimovich, M. Gaspari, J. R. Heath, H. D. Hill, C. A. Mirkin, A. J. Nijdam, R. Terracciano, T. Thundat, M. Ferrari, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 11; e) H. Wang, D. W. Brandl, P. Nordlander, N. J. Halas, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 53.
- [4] a) J. Chen, F. Saeki, B. J. Wiley, H. Cang, M. J. Cobb, Z.-Y. Li, L. Au, H. Zhang, M. B. Kimmey, X. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 473; b) H. Cang, T. Sun, Z.-Y. Li, J. Chen, B. J. Wiley, Y. Xia, X. Li, *Opt. Lett.* **2005**, *30*, 3048; c) X. Yang, S. E. Skrabalak, Z.-Y. Li, Y. Xia, L. V. Wang, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3798.
- [5] a) N. M. Davey, R. J. Seymour, *Platinum Met. Rev.* **1985**, *29*, 2; b) S. Jeong, K. Woo, D. Kim, S. Lim, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia, J. Moon, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 679.
- [6] a) S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, H. A. Atwater, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1501; b) A. W. Sanders, D. A. Routenberg, B. J. Wiley, Y. Xia, E. R. Dufresne, M. A. Reed, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1822.
- [7] a) J. L. West, N. J. Halas, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2003**, *5*, 285; b) P. K. Jain, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Nano Today* **2007**, *2*, 18; c) S. E. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Lu, X. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3177; d) S. E. Skrabalak, L. Au, X. Lu, X. Li, Y. Xia, *Nanomedicine* **2007**, *2*, 657; e) P. Fortina, L. J. Kricka, D. J. Graves, J. Park, T. Hyslop, F. Tam, N. Halas, S. Surrey, S. A. Waldman, *Trends Biotechnol.* **2007**, *25*, 145; f) L. Au, D. Zheng, F. Zhou, Z.-Y. Li, X. Li, Y. Xia, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1645.
- [8] a) L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700; b) L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 382; c) D. J. Milliron, S. M. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. Li, L.-W. Wang, A. P. Alivisatos, *Nature* **2004**, *430*, 190.
- [9] X. Teng, X. Liang, S. Maksimuk, H. Yang, *Small* **2006**, *2*, 249.
- [10] Y. Wang, P. H. C. Camargo, S. E. Skrabalak, H. Gu, Y. Xia, *Langmuir* **2008**, *24*, 12042.
- [11] a) Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176; b) B. Wiley, Y. Sun, Y. Xia, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1067; c) Y. Xiong, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3385; d) A. R. Tao, S. Habas, P. Yang, *Small* **2008**, *4*, 310; e) B. Lim, M. Jiang, J. Tao, P. H. C. Camargo, Y. Zhu, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 189; f) J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia, *Nano Today* **2009**, *4*, 81.
- [12] a) Y. Song, Y. Yang, C. J. Medforth, E. Pereira, A. K. Singh, H. Xu, Y. Jiang, C. J. Brinker, F. Swol, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 635; b) T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2367; c) J. Chen, T. Herricks, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2589; d) X. Teng, H. Yang, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 885; e) S. Maksimuk, X. Teng, H. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4660; f) Y. Song, W. A. Steen, D. Pena, Y.-B. Jiang, C. J. Medforth, Q. Huo, J. L. Pincus, Y. Qiu, D. Y. Sasaki, J. E. Miller, J. A. Shelnutt, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2335; g) H. Lee, S. E. Habas, S. Kwekin, D. Butcher, G. A. Somorjai, P. Yang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7988; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7824; h) S. Maksimuk, X. Teng, H. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14312; i) M. A. Mahmoud, C. E. Tabor, M. A. El-Sayed, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4590; j) B. Lim, X. Lu, M. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, E. P. Lee, Y. Xia, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4043; k) M. Tsuji, N. Jiang, S. Hikino, S. Lim, R. Yano, Sa.-M. Jang, S.-H. Yoon, N.

- Ishigami, X. Tang, K. S. N. Kamarudin, *Colloids Surf. A* **2008**, *317*, 23; l) L. Wang, S. Guo, J. Zhai, S. Dong, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13372; m) L. Wang, Y. Yamauchi, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3562; n) L. Wang, Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9152; o) S. Cheong, J. Watt, B. Ingham, M. F. Toney, R. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14590.
- [13] a) Y.-H. Chen, H.-H. Hung, M. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9114; b) J. Watt, N. Young, S. Haigh, A. Kirkland, R. D. Tilley, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2288; c) J. Watt, S. Cheong, M. F. Toney, B. Ingham, J. Cookson, P. T. Bishop, R. D. Tilley, *ACS Nano* **2010**, *4*, 396.
- [14] a) S. Chen, Z. L. Wang, J. Ballato, S. H. Foulger, D. L. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16186; b) E. Hao, R. C. Bailey, G. C. Schatz, J. T. Hupp, S. Li, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 327; c) T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648; d) C. L. Nehl, H. Liao, J. H. Hafner, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 683; e) H.-G. Liao, Y.-X. Jiang, Z.-Y. Zhou, S.-P. Chen, S.-G. Sun, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9100; f) Z. Li, W. Li, P. H. C. Camargo, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9653; g) C. G. Khoury, T. Vo-Dinh, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18849.
- [15] a) X. Wang, H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *Langmuir* **2003**, *19*, 6242; b) X. Wen, Y.-T. Xie, M. W. C. Mak, K. Y. Cheung, X.-Y. Li, R. Renneberg, S. Yang, *Langmuir* **2006**, *22*, 4836; c) J. Fang, H. You, P. Kong, Y. Yi, X. Song, B. Ding, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 864; d) X. Liu, R. Huang, J. Zhu, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 192; e) M. J. Mulvihill, X. Y. Ling, J. Henzie, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 268.
- [16] a) J. D. Hoefelmeyer, K. Niesz, G. A. Somorjai, T. D. Tilley, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 435; b) N. Zettsu, J. M. McLellan, B. Wiley, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1288; c) S. M. Humphrey, M. E. Grass, S. E. Habas, K. Niesz, G. A. Somorjai, T. D. Tilley, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 785.
- [17] a) H. Zheng, R. K. Smith, Y.-W. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen, A. P. Alivisatos, *Science* **2009**, *324*, 1309; b) B. Lim, H. Kobayashi, P. H. C. Camargo, L. F. Allard, J. Liu, Y. Xia, *Nano Res.* **2010**, *3*, 180.
- [18] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, *437*, 664.
- [19] a) P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 2287; b) R. Li, K. Sieradzki, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1168; c) J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *Nature* **2001**, *410*, 450.
- [20] a) J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, *Science* **2000**, *289*, 751; b) A. P. Alivisatos, *Science* **2000**, *289*, 736; c) C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188; d) F. Huang, H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10470; e) J. H. Yu, J. Joo, H. M. Park, S. I. Baik, Y. W. Kim, S. C. Kim, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5662; f) M. Niederberger, H. Cölfen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3271; g) A. Halder, N. Ravishanker, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1854.
- [21] T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, 2. Aufl., World Scientific, Singapore, **1992**.
- [22] T. A. Witten, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1400.
- [23] a) L. Colombi Ciacchi, W. Pompe, A. De Vita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7371; b) L. Colombi Ciacchi, W. Pompe, A. D. Vita, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1755.
- [24] B. Lim, M. Jiang, T. Yu, P. H. C. Camargo, Y. Xia, *Nano Res.* **2010**, *3*, 69.
- [25] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Science* **1998**, *281*, 969.
- [26] a) O. Vidoni, K. Philippot, C. Amiens, B. Chaudret, O. Balmes, J. O. Malm, J. O. Bovin, F. Senocq, M. J. Casanove, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3950; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3736; b) T. O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 526; c) K. Pelzer, O. Vidoni, K. Philippot, B. Chaudret, V. Collière, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 118.
- [27] a) S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai, P. Yang, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 692; b) F. R. Fan, D. Y. Liu, Y. F. Wu, S. Duan, Z. X. Xie, Z. Y. Jiang, Z. Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6949; c) B. Lim, J. Wang, P. H. C. Camargo, M. Jiang, M. J. Kim, Y. Xia, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2535; d) D. Seo, C. I. Yoo, J. Jung, H. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2940; e) M. Tsuji, R. Matsuo, P. Jiang, N. Miyamae, D. Ueyama, M. Nishio, S. Hikino, H. Kumagai, K. S. N. Kamarudin, X. L. Tang, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2528; f) B. Lim, H. Kobayashi, T. Yu, J. Wang, M. J. Kim, Z.-Y. Li, M. Rycenga, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2506.
- [28] a) S. Zhou, K. McIlwrath, G. Jackson, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1780; b) Z. Peng, H. Yang, *Nano Res.* **2009**, *2*, 406.
- [29] B. Lim, M. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia, *Science* **2009**, *324*, 1302.
- [30] Z. Peng, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7542.
- [31] S. A. Bradford, *Corrosion Control*, 2. Aufl., CASTI, Edmonton, **2001**, S. 1–51.
- [32] a) B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1733; b) Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, S. Aloni, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7332; c) Y. Tang, M. Ouyang, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 754.
- [33] 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.
- [34] C. M. Copley, M. Rycenga, F. Zhou, Z.-Y. Li, Y. Xia, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16975.
- [35] a) H. L. Nigg, L. P. Ford, R. I. Masel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, *16*, 3064; b) H. L. Nigg, R. I. Masel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, *16*, 2581.
- [36] a) J. C. Hulteen, C. R. Martin, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1075; b) C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 61.
- [37] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 5.
- [38] a) N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *45*, 117; b) J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886; c) H. A. Gasteiger, S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 9; d) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **2007**, *315*, 493.
- [39] S. Guo, S. Dong, E. Wang, *ACS Nano* **2010**, *4*, 547.