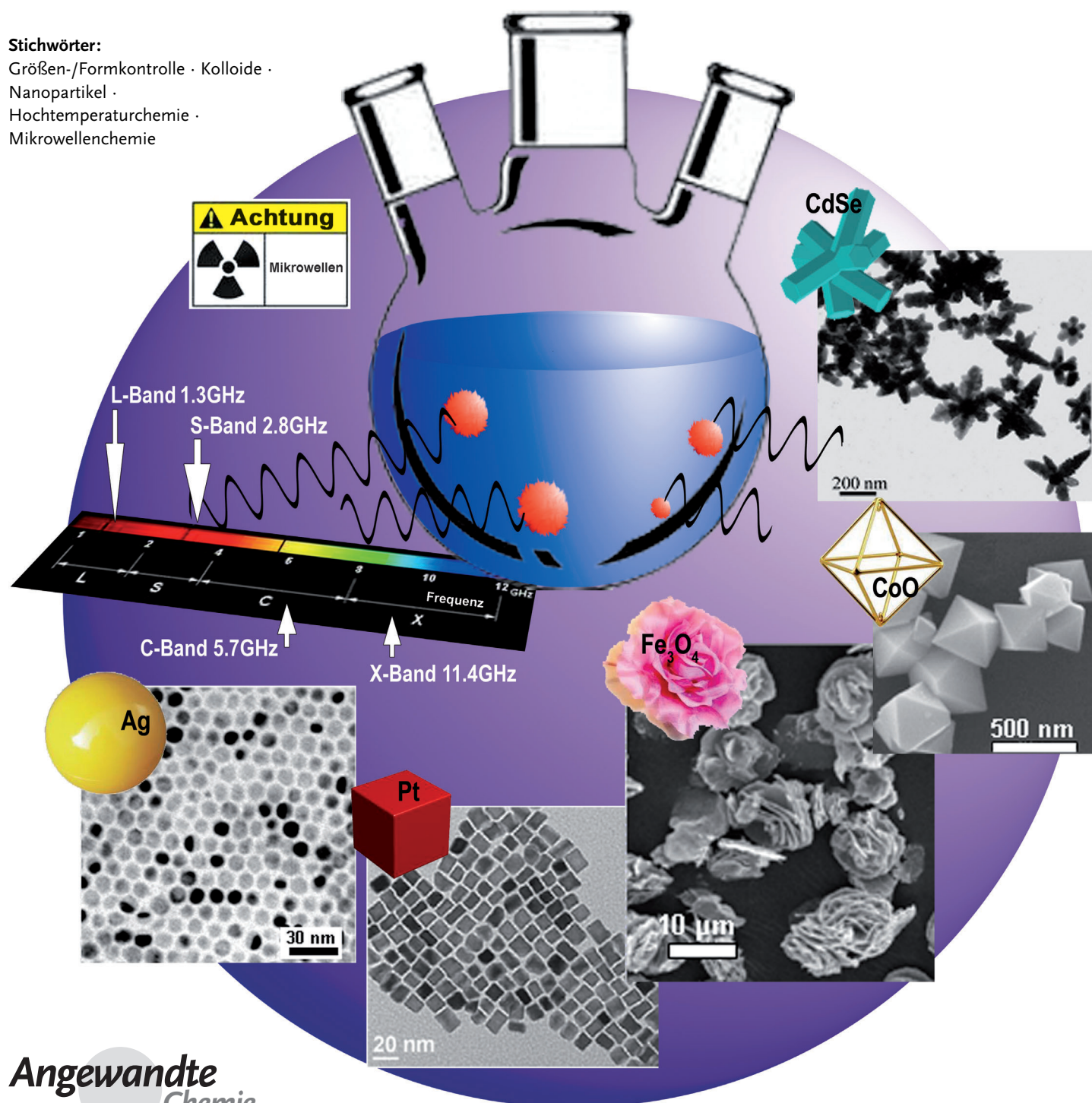


# Mikrowellen-unterstützte Synthese von kolloidalen anorganischen Nanokristallen

Mostafa Baghbanzadeh, Luigi Carbone, P. Davide Cozzoli\* und C. Oliver Kappe\*

**Stichwörter:**

Größen-/Formkontrolle · Kolloide · Nanopartikel · Hochtemperaturchemie · Mikrowellenchemie



**K**olloidale anorganische Nanokristalle bestechen durch chemische Eigenschaften, die im Synthesestadium flexibel über Größe, Form und passend zugeschnittene Zusammensetzungen einstellbar sind, und eine Einsetzbarkeit in einem weiten Bereich technischer Anwendungen, angefangen mit der Optoelektronik, über die Energieumwandlung/-erzeugung und Katalyse bis hin zur Biomedizin. Der Einsatz von Mikrowellenbestrahlung als nicht klassische Energiequelle hat bei der Nanokristallsynthese (die im Allgemeinen eine komplexe und zeit-aufwändige Verarbeitung von molekularen Vorstufen in Gegenwart von Lösungsmitteln, Liganden und/oder Tensiden bei erhöhten Temperaturen umfasst) an Popularität gewonnen. Ebenso wie bei der mittlerweile weit verbreiteten Anwendung in der organischen Chemie ist die Effizienz des schnellen Aufheizens mit Mikrowellen bei Verringerung der Gesamtprozessdauer einer der Hauptvorteile dieser Technik. Dieser Aufsatz beschreibt Mikrowellen-unterstützte Vorgehensweisen, die zur Synthese von kolloidalen anorganischen Nanokristallen entwickelt wurden, und untersucht kritisch die jeweilige Rolle, die der Mikrowellenstrahlung bei der Bildung dieser Nanomaterialien zugeschrieben wird.

## 1. Einleitung

Seit der Entdeckung des größenabhängigen Verhaltens nanoskaliger Materie haben sich anorganische Nanokristalle (NKs), also nasschemisch hergestellte, kristalline Partikel aus einigen Hundert bis mehreren Tausend Atomen, rascher entwickelt als andere Klassen von Nanomaterialien, und zwar wegen der hervorragenden Steuerbarkeit ihrer Eigenschaften durch Einstellen von Geometrie und Zusammensetzung im Synthesestadium und wegen der Vielseitigkeit, mit der sie sich in eine ganze Reihe technisch bedeutender Anwendungen implementieren lassen.<sup>[1–20]</sup>

Zwei wesentliche Gründe bedingen die herausragende Bedeutung von Nanokristallen: der bedeutende Anteil an Oberflächenatomen bezogen auf die Gesamtatomzahl und die Beschränkung der Ladungsträgerbewegung auf ein kleines Raumvolumen. Als Resultat zeigen NKs ungewöhnliche chemisch-physikalische Reaktionen, die bei einer gegebenen Materialzusammensetzung systematisch mit Größe und Form korrelieren, eine Möglichkeit, die ihren makroskopischen Pendanten verwehrt ist. Zum Beispiel weisen NKs wegen der relevanten Rolle des Terms der freien Oberflächenenergie bei ihrer Bildung niedrigere Schmelzpunkte auf und können leicht in metastabilen Kristallphasen abgefangen werden.<sup>[2,3]</sup> In Halbleitern setzt beim Unterschreiten einer kritischen Abmessung ein Größenquantisierungseffekt ein, was eine Aufweitung der Bandlücke und eine Diskretisierung der Energieniveaus an den Bandkanten bewirkt und somit ein größenabstimmbares, optisches und elektrisches Ansprechverhalten ermöglicht.<sup>[2,4–6]</sup> Bei Edelmetallen führt die Größenverringern der NKs auf Abmessungen unterhalb der mittleren freien Weglänge der Elektronen zu kollektiven Oszillationen (Plasmonen) der metallisch leitenden Elektronen auf der Partikeloberfläche, was zu intensiven Absorpti-

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	11511
<b>2. Mikrowellen-unterstützte Synthese von Nanokristallen: allgemeine Konzepte</b>	11513
<b>3. Beispiele für die Mikrowellen-unterstützte Nanokristallsynthese</b>	11519
<b>4. Effekte des dielektrischen Mikrowellenheizens in der Nanokristallsynthese</b>	11550
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	11555

onsbanden im sichtbaren bis hin zum Nah-IR-Bereich führt.<sup>[2,4,7]</sup> Die Größenabhängigkeit der elektronischen Struktur der NKs bietet ein Hilfsmittel für die Modulierung der Redoxpotentiale der relevanten Ladungsträger,<sup>[2,7]</sup>

während die Dominanz der Kristallflächen mit hoher Oberflächenenergie und strukturelle Unregelmäßigkeiten (z. B. Ecken, Kanten) an Oberflächen in NKs zu einer verbesserten oder gar neuartigen katalytischen Aktivität führen.<sup>[2,8–11]</sup> NKs aus magnetischen Materialien verhalten sich als Einzeldomänenmagnete, deren Magnetisierung leicht durch thermische Fluktuationen in der lokalen Umgebung beeinflusst werden kann, in Abhängigkeit von der Partikelgeometrie und einer Reihe von Oberflächeneffekten.<sup>[11–14]</sup>

Kolloidale NKs werden durch die Reaktion von molekularen Vorstufen (metallorganischen Verbindungen und Metall-Ligand-Komplexen) in einem flüssigen, auf eine geeignete Temperatur erhitzten Medium erzeugt, häufig in Gegenwart von einer stabilisierenden organischen Verbindung, z. B. von Liganden und Tensiden, weichen Templaten (z. B. Micellen) oder koordinierenden Lösungsmitteln, die das NK-Wachstum regulieren können.<sup>[11,15–21]</sup> Nach dem Heraus-

[\*] Dr. M. Baghbanzadeh, Prof. Dr. C. O. Kappe  
Christian-Doppler-Labor für Mikrowellenchemie und Institut für Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz  
Heinrichstraße 28, 8010 Graz (Österreich)  
Fax: (+43) 316-380-9840  
E-Mail: oliver.kappe@uni-graz.at  
Homepage: <http://www.maos.net>  
Dr. L. Carbone, Dr. P. D. Cozzoli  
National Nanotechnology Laboratory (NNL)  
– Institute Nanoscience – CNR  
Via Arnesano, 73100 Lecce (Italien)  
E-Mail: [davide.cozzoli@unile.it](mailto:davide.cozzoli@unile.it)  
Homepage: <http://www.nano.cnr.it>  
Dr. P. D. Cozzoli  
Dipartimento di Ingegneria Dell'Innovazione, Università del Salento (Italien)

nehmen aus ihrer Wachstums Mischung sind NKs individuell unterscheidbare, freistehende Partikel, die aus einer ein- oder polykristallinen Domäne mit der gewünschten chemischen Zusammensetzung und Geometrie bestehen, was ihre charakteristischen Eigenschaften in weiten Teilen diktiert. Je nach Syntheseroute können die NKs auch eine Monolage aus eng an die Oberfläche gebundenen Stabilisatormolekülen aufweisen, die den Partikeln Löslichkeit und Stabilität verleihen und auch ihre Wechselwirkungen mit der Umgebung bestimmen.<sup>[11,17–21]</sup> Technische Vorteile der kolloidalen NKs gegenüber anderen Nanostrukturen sind ihre Robustheit, ihre Zugänglichkeit für vielfältige Funktionalisierungen, ihre Anpassbarkeit an verschiedene Anwendungen ohne wesentlichen Verlust ihrer ursprünglichen Eigenschaften sowie die Leichtigkeit, mit der sie im Milligramm- bis Gramm-Maßstab mit einheitlichen und programmierbaren Merkmalen zur Erfüllung der spezifischen funktionellen Anforderungen hergestellt werden können.<sup>[1,2,4,5,7–14,18,22–35]</sup> Heute finden NKs mit kontrollierten Größen und Formen<sup>[11,17,19–21]</sup> nicht nur als Modellsysteme für die Untersuchung neuer Phänomene in nanostrukturierten Feststoffen Verwendung,<sup>[2,4,5,7–10,13,14,22–24]</sup> sondern fungieren auch als Baueinheiten für die Bottom-Up-Entwicklung von künstlichen, funktionellen Materialien,<sup>[11,25–28]</sup> als Schlüsselemente in miniaturisierten Vorrichtungen<sup>[29–31]</sup> und als neue Plattformen für innovative Konzepte in der Magneto-Optoelektronik,<sup>[5,11–13,32–34]</sup> Biomedizin<sup>[11,19,20,35]</sup> und Katalyse.<sup>[1,2,7–11,19,20]</sup>

In jüngerer Zeit verschiebt sich der Schwerpunkt der Nanochemieforschung wegen der wachsenden Nachfrage nach multifunktionellen kolloidalen Objekten mit verbesserten und/oder diversifizierten Fähigkeiten hin zu komplexen, heterostrukturierten NKs aus mehreren Komponenten, die im Allgemeinen als Hybridnanokristalle (HNKs) bezeichnet werden.<sup>[15,16,19,20,36]</sup> Bei diesen HNKs handelt es sich um individuell adressierbare Kompositpartikel mit zwei oder mehr in Größe und Form maßgeschneiderten Materialdomänen, die epitaktisch durch bindende Grenzflächen in konzentrischen oder exzentrischen Kern-Schale-Geometrien („zwiebelähnlich“) oder phasengetrenten oligomerähnlichen Architekturen miteinander verbunden sind. Wegen ihrer strukturellen Komplexität wirken HNKs als „intelligente“ Begegnungsplattformen, auf denen verschiedene nichthomologe Eigenschaften koexistieren und Austauschkopplungen ein-

gehen können, was zu einer größeren Funktionalität, zu modifizierten oder verstärkten chemisch-physikalischen Reaktionen oder sogar zum Auftreten von vollkommen neuen Eigenschaften führt, wodurch sich weitere technische Möglichkeiten in verschiedenen Anwendungsbereichen eröffnen dürften.<sup>[15,16,19,20,36–38]</sup>

Nasschemische Ansätze haben sich als äußerst vielseitige und effiziente Wege zu genau zugeschnittenen NKs mit variierender Komplexität in Zusammensetzung und Architektur erwiesen. In der Praxis erfordern Synthesen von Kolloiden eine umsichtige Auswahl experimenteller Bedingungen wie der Art der Vorstufen, Katalysatoren, Template, Impfkristalle oder organischen Stabilisatoren, die Regulation von deren relativem Konzentrationsverhältnis durch geeignete Reaktantenzufuhr sowie eine geeignete Modulierung der Temperatur im Syntheseverlauf.<sup>[11,15–17,19–21]</sup> Eine ganze Reihe mechanistischer, durch detaillierte Strukturuntersuchungen gestützter Studien ermöglicht es nun zu erklären, wie sich die umsichtige Einstellung der oben genannten Parameter in der Steuerung einer Anzahl von komplexen thermodynamischen Faktoren und kinetischen Prozessen während der NK-Bildung niederschlägt — einschließlich der Übersättigung der Lösung, der relativen Polymorphstabilität, der homogenen/heterogenen Keimbildung, der Reaktantendiffusion, der selektiven Oberflächenadhäsion von organischen Spezies, der kristallorientierten Verknüpfung und der Geschwindigkeit der Gitterentwicklung in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung. Auf Grundlage dieses Wissens wurden in einigen herausragenden Übersichten nützliche Kriterien zur Realisierung einer gesteuerten Größe, Form und Zusammensetzung definiert und intensiv diskutiert.<sup>[11,15–17,19–21,36]</sup>

Die Fortschritte in der nasschemischen Herstellung sind jedoch noch lange nicht am Ende angelangt, und nach wie vor werden hoch entwickelte Reaktionsstrategien und innovative Hilfsmittel für die Praxis gesucht, um ein immer anspruchsvolleres Syntheseniveau zu erreichen. Bisher haben sich die meisten Syntheseentwicklungen und damit zusammenhängende mechanistische Untersuchungen mit dem Einfluss der chemischen Parameter auf die Eigenschaften der resultierenden NKs beschäftigt. Die Auswirkungen von rein „physikalischen“ Bedingungen oder Störungen — wie der Gegenwart von extern angelegten elektrischen Feldern oder Magnetfeldern,<sup>[19,20,39–44]</sup> der Exposition gegen Ultraschall oder elek-



C. Oliver Kappe ist Professor für Organische Chemie und Direktor des Christian-Doppler-Labors für Mikrowellenchemie (CDLMC) an der Universität Graz (Österreich). An dieser Universität erhielt er sein Diplom und promovierte dort 1992. Nach Postdoktoraten an der University of Queensland in Brisbane (Australien) und an der Emory University in Atlanta (USA) kehrte er 1996 nach Graz zurück. 1998 habilitierte er in organischer Chemie und wurde 1999 zum Außerordentlichen Professor ernannt. Seit 2011 hat er die Position des Professors für Organische Synthesetechnologie an der Universität Graz inne.



P. Davide Cozzoli erhielt den MSc in Chemie 1999 und promovierte 2004 an der Universität Bari (Italien). Die Forschungen zu seiner Doktorarbeit führte er teilweise an der Universität Hamburg (Deutschland) durch. 2004–2005 war er Postdoktorand in Bari und 2005–2007 Junior Researcher am National Nanotechnology Laboratory (NNL) des CNR-INFM in Lecce (Italien). Derzeit ist er Senior Staff Researcher an der Fakultät für Industrial Engineering der Universität von Salento in Lecce (Italien) und leitet als CNR Associate Researcher die Nanochemieabteilung des NNL, Institute Nanoscience. Er ist Mitherausgeber von „Science of Advanced Materials“ und dem „Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing“.



tromagnetischen Wellen (z.B. UV/Vis-Licht<sup>[11,20]</sup> oder Mikrowellen (MW)),<sup>[45–47]</sup> der Geometrie und Abmessungen der Reaktoren<sup>[48–59]</sup> sowie der Techniken der Reaktanzzugabe und Mischtechniken<sup>[50–64]</sup> – blieben dagegen weitestgehend unbeachtet und werden dementsprechend bei der NK-Synthese nach wie vor kaum rational genutzt.

Erst kürzlich wurde die Realisierbarkeit einer kontrollierbaren, thermischen Aktivierung der NK-Synthese mit MW-Bestrahlung anstelle des herkömmlichen Konvektionserhitzens zur besseren Steuerung der NK-Bildung und zur Verbesserung der Produktqualität und Ausbeute erkannt; damit wurde die Mikrowellenchemie auf diesem Gebiet wieder zum Gegenstand eines grundlegenden wie auch praxisbezogenen Interesses.<sup>[45,46]</sup> Der Einsatz von Mikrowellenstrahlen unter Verwendung moderner MW-Reaktoren, die spezifisch für chemische Anwendungen konzipiert wurden, ermöglicht nun eine ausgezeichnete Steuerung und exakte On-line-Bestimmung der Reaktionstemperatur und des Drucks im Reaktionsgefäß, was mit konventionellen Heizprinzipien meist nicht realisiert werden kann. Da die Herstellung von anorganischen NKs häufig komplexe und zeitaufwändige Arbeitswege bei erhöhten Temperaturen umfasst, erwies sich die im Allgemeinen sehr rasche Erhitzung der Vorstufenlösungen durch MW-Bestrahlung als besonders hilfreich. Abgesehen von den oben genannten Vorteilen kennt man bereits eine ganze Reihe an Beispielen, bei denen spezifische Wechselwirkungen des elektromagnetischen Feldes mit den Vorstufen, Zwischenstufen oder NKs selbst Schlüsselfaktoren bei der MW-Synthese von NKs sein dürfen.

In diesem Aufsatz werden nasschemische Strategien zur Synthese von NKs und HNKs diskutiert, mit einem Schwerpunkt auf Strategien, die MW-Bestrahlung als Alternative zur Wärmezufuhr genutzt haben. Jüngste Fortschritte auf diesem rasch wachsenden Gebiet werden zusammengefasst, wobei die Diskussion der spezifischen Vorteile des dielektrischen Erhitzens mit Mikrowellen für die NK-Synthese im Mittelpunkt steht. Außerdem diskutieren wir kritisch die echten MW-Effekte, die der Bildung von NKs/HNKs und deren Qualitätsmerkmalen zugrunde liegen.

## 2. Mikrowellen-unterstützte Synthese von Nanokristallen: allgemeine Konzepte

### 2.1. Mikrowellenchemie – grundlegende Prinzipien

In den vergangenen beiden Jahrzehnten hat die Verwendung von MW-Energie zum Erhitzen chemischer Reaktionen beträchtliches Interesse gefunden; Grund hierfür war die erfolgreiche Anwendung dieser Methode in der organischen und Peptidsynthese, der Polymerchemie, den Materialwissenschaften, der Nanotechnologie und in biochemischen Verfahren.<sup>[65,66]</sup> In vielen Fällen erwies sich, dass dielektrisches Erhitzen mithilfe von MW als einer nichtklassischen Energiequelle zu drastisch kürzeren Verarbeitungszeiten, höheren Produktausbeuten, einer höheren Produktreinheit und besseren Materialeigenschaften als das Heizen mit herkömmlichen Methoden führt.<sup>[65,66]</sup>

Noch immer erfolgt das Heizen bei chemischen Transformationen im Labormaßstab typischerweise mit Heizpilzen, Ölbädern oder Heizplatten, wobei häufig ein Rückflussaufbau eingesetzt wird und die höchste erreichbare Reaktionstemperatur somit durch den Siedepunkt des Lösungsmittels vorgegeben ist. Diese traditionelle Form des Heizens ist ein eher langsames und ineffizientes Verfahren zum Übertragen von Energie in eine Reaktionsmischung, da es von den Konvektionsströmen und der thermischen Leitfähigkeit der verschiedenen zu durchdringenden Komponenten und Materialien abhängt, weshalb die Temperatur des Reaktionsgefäßes häufig höher als die der Reaktionslösung ist. Dagegen wird mit MW-Bestrahlung ein effizientes, internes Volumenerhitzen erreicht (d.h., die Temperatur wird im gesamten Flüssigkeitsvolumen gleichmäßig erhöht), da die MW-Energie direkt mit den Molekülen der Reaktionsmischung koppelt.<sup>[65,66]</sup>

Das Erhitzen durch MW-Bestrahlung beruht auf zwei Hauptmechanismen, nämlich der dipolaren Polarisierung und der Ionenleitung. So sind Dipole in der Reaktionsmischung (z.B. polare Lösungsmittelmoleküle oder Reagentien) am Polarisierungseffekt beteiligt, während die geladenen Partikel in einer Probe (üblicherweise Ionen) zur Ionenleitung beitragen. Unter Bestrahlung im MW-Frequenzbereich richten sich die Dipole in der Probe in Richtung des angelegten elektrischen Feldes aus. Da dieses oszilliert, versuchen die molekularen Dipole, sich stets entlang des alternierenden elektrischen Feldes auszurichten, wobei Energie durch molekulare Reibung und dielektrischen Verlust in Form von Wärme verloren geht (dielektrisches Heizen).<sup>[67]</sup> Die Menge an so erzeugter Wärme steht in direktem Verhältnis zur Fähigkeit der Dipole, sich mit der Frequenz des angelegten Feldes auszurichten. Wenn der Dipol nicht genügend Zeit für eine Neuausrichtung hat (hochfrequente Strahlung) oder sich im angelegten Feld zu schnell ausrichtet (niederfrequente Strahlung), tritt keine Erwärmung auf. Die allen kommerziellen Systemen zur Verfügung stehende Frequenz von 2.45 GHz liegt zwischen diesen beiden Extremen und gibt den molekularen Dipolen ausreichend Zeit für eine Ausrichtung im Feld, ermöglicht es ihnen aber nicht, dem alternierenden Feld präzise zu folgen.

Bei der Ionenleitung kollidieren die gelösten, geladenen Partikel in der Probe (üblicherweise Ionen) auf ähnliche Weise beim Oszillieren unter dem Einfluss des MW-Feldes mit ihren benachbarten Molekülen oder Atomen. Diese Kollisionen verursachen Bewegungen, was wiederum Wärme erzeugt. Dieser Ionenleitfähigkeitsmechanismus bietet eine sehr viel stärkere Wärmeerzeugungskapazität als der dipolare Rotationsmechanismus, was besonders beim Aufheizverhalten ionischer Flüssigkeiten in einem MW-Feld offensichtlich wird.<sup>[68,69]</sup>

Die Fähigkeit eines bestimmten Materials oder Lösungsmittels, MW-Energie bei einer gegebenen Frequenz und Temperatur in Wärme umzuwandeln, wird durch den so genannten Verlustfaktor bestimmt, d.h. den Quotienten  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ; dabei ist  $\epsilon''$  (komplexe Permittivität) der dielektrische Verlust als Maß für die Effizienz, mit der die elektromagnetische Strahlung in Wärme umgewandelt wird, und  $\epsilon'$  (Permittivität) die Dielektrizitätskonstante, die die Polarisierbarkeit

keit der Moleküle im elektrischen Feld beschreibt.<sup>[67,68]</sup> Im Allgemeinen ist für eine gute Absorption und demzufolge für ein effizientes Erhitzen bei der Standardbetriebsfrequenz eines MW-Reaktors (2.45 GHz) ein Reaktionsmedium mit einem hohen  $\tan\delta$ -Wert erforderlich.<sup>[66–68]</sup> Insgesamt können Lösungsmittel für die MW-Chemie als hoch ( $\tan\delta > 0.5$ ), mittel ( $\tan\delta \approx 0.1–0.5$ ) und gering MW-absorbierend ( $\tan\delta < 0.1$ ) klassifiziert werden (Tabelle 1).<sup>[69]</sup> In der NK-Synthese sind Lösungsmittel eingesetzt worden, die das gesamte

**Tabelle 1:** Werte für den Verlustfaktor  $\tan\delta$  verschiedener Lösungsmittel.<sup>[a]</sup>

Lösungsmittel	$\tan\delta$	Lösungsmittel	$\tan\delta$
Ethylenglycol	1.350	DMF	0.161
Ethanol	0.941	1,2-Dichlorethan	0.127
DMSO	0.825	Wasser	0.123
2-Propanol	0.799	Chlorbenzol	0.101
Ameisensäure	0.722	Acetonitril	0.062
Methanol	0.659	Aceton	0.054
1,2-Dichlorbenzol	0.280	Tetrahydrofuran	0.047
NMP <sup>[b]</sup>	0.275	Dichlormethan	0.042
[bmim]PF <sub>6</sub> <sup>[b]</sup>	0.185	Toluol	0.040
Essigsäure	0.174	Hexan	0.020

[a] Datenaufnahme bei 2.45 GHz und 20 °C. [b] [bmim][PF<sub>6</sub>] = 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat, NMP = N-Methyl-2-pyrrolidon. Daten aus Lit. [71].

Spektrum der MW-Absorptivität abdecken: von stark absorbierenden (z.B. ionische Flüssigkeiten, Ethylenglycol) und moderat absorbierenden Lösungsmitteln (z.B. Wasser, N-Methylpyrrolidon, Benzylalkohol) bis hin zu annähernd MW-transparenten Medien (z.B. unpolare Alkane oder Alkene). In den letztgenannten Fällen können bewusst polare Additive wie ionische Flüssigkeiten oder passive Heizelemente aus stark MW-absorbierenden Materialien eingesetzt werden, um die Absorption von ansonsten gering absorbierenden Reaktionsmedien zu erhöhen.<sup>[70]</sup>

Dabei ist hervorzuheben, dass die dielektrischen Eigenschaften der meisten Lösungsmittel (und anderer Materialien im Allgemeinen) beträchtlich mit der Temperatur variieren. Zum Beispiel ist Ethanol bei Raumtemperatur ein recht starker MW-Absorber mit  $\tan\delta = 0.941$ ; bei 100 °C ist der  $\tan\delta$ -Wert von Ethanol hingegen bereits auf 0.270 und bei 200 °C auf 0.080 gesunken.<sup>[71]</sup> Der Grund hierfür ist, dass die meisten organischen Lösungsmittel wie eben Ethanol bei 2.45 GHz vorwiegend über den Mechanismus der dipolaren Polarisation erhitzt werden, und da eine verringerte Volumenviskosität zu einer Verringerung der molekularen Reibung führt, nimmt ihre Fähigkeit zur Absorption von MW-Strahlung mit steigender Temperatur ab. Im Unterschied dazu wird die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat ([bmim][PF<sub>6</sub>]) über die Ionenleitfähigkeit erhitzt, sodass ihre Fähigkeit zur Absorption von Mikrowellen mit steigender Temperatur zunimmt.<sup>[67]</sup> Der  $\tan\delta$ -Wert von [bmim][PF<sub>6</sub>] steigt von 0.185 bei 20 °C rasch auf 1.804 bei 100 °C und 3.592 bei 200 °C.<sup>[71]</sup> Daher absorbieren ionische Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen Mikrowellen sehr stark, was genaue Temperaturmessungen und

eine präzise Reaktionsführung beim MW-Erhitzen erschwert.<sup>[72]</sup>

Bei der MW-Bestrahlung von magnetischen Materialien muss zusätzlich zu den Auswirkungen der elektrischen Feldkomponenten der MW-Bestrahlung auf die oben beschriebenen Materialien ( $\epsilon'$  und  $\epsilon''$ ) noch der Einfluss der Magnetfeldkomponente berücksichtigt werden.<sup>[73]</sup> Die zugehörigen Begriffe sind die Permeabilität  $\mu'$  und der magnetische Verlustfaktor  $\mu''$ , der den magnetischen Verlust unter dem Einfluss eines alternierenden magnetischen Feldes aufgrund von Relaxations- und Resonanzprozessen angibt. Die Auswirkungen der Magnetfeldkomponente sind für die organische oder Polymerchemie weitgehend irrelevant, können allerdings bei der MW-unterstützten NK-Synthese doch von Bedeutung sein, sofern für die NKs magnetische Materialien eingesetzt werden (Abschnitt 3).

Die Situation bei anorganischen Festkörpern kann recht komplex werden. Die Mechanismen der Kopplung zwischen Mikrowellen und Material sowie der anschließenden Abführung der entsprechenden Energie aus dem System können sehr unterschiedlich sein und lassen sich nicht immer eindeutig identifizieren; fest steht jedenfalls, dass sie verschiedene Abhängigkeiten von bestimmten Parametern, z.B. Probenart und Mikrostruktur, Frequenz und Temperatur, zeigen. Die beiden wesentlichen Verlustmechanismen für nichtmagnetische Materialien basieren auf dipolaren Verlusten und Leitungsverlusten.<sup>[68,73–75]</sup> Die ersten dominieren bei dielektrischen Isolatoren, während die zweiten hauptsächlich in hoch leitungsfähigen, metallischen Materialien auftreten. Zum Beispiel ist bekannt, dass Pulver der meisten Metalle und einiger Metalloxide sehr effizient über die Kopplung mit der elektrischen und/oder magnetischen Komponente des MW-Felds erhitzt werden können.<sup>[73]</sup> In diesen stark leitenden, häufig auch halbleitenden Materialien induziert MW-Bestrahlung einen Elektronenstrom (Wirbelströme) auf der Oberfläche, der das Material aufgrund des (ohmschen) Widerstands erhitzt.<sup>[68]</sup> Bei mikrometergroßen Metallpulvern, die in Lösungsmitteln suspendiert vorliegen, können unter bestimmten experimentellen Bedingungen Lichtbögen (Funkenbildung) auftreten, die ganz wesentlich von der Partikelgröße und -morphologie abhängen.<sup>[74,75]</sup> Magnetische Materialien zeigen ebenfalls Leitungsverluste und zusätzlich magnetische Verluste aufgrund von Hysterese, Domänenwandresonanz und Elektronenspinresonanz. Die inhärenten MW-Absorptionseigenschaften der verschiedenen Arten von NK-Pulvern und festen Nanokompositssystemen werden immer detaillierter untersucht,<sup>[76]</sup> jedoch wurden hinsichtlich der selektiven MW-Erhitzung von Metall- oder Metalloxid-NKs in der Lösungsphase noch kaum verlässliche experimentelle Daten veröffentlicht (siehe Abschnitte 3 und 4).

Im typischen Labormaßstab (< 20 mL Reaktionsvolumen) kommt es zu einer raschen Volumenerhitzung ohne signifikante Temperaturgradienten, sofern effizientes Rühren gewährleistet ist<sup>[77]</sup> und die Temperatur durch schnell ansprechende interne Sonden überwacht/gesteuert wird.<sup>[72,77]</sup> Das sehr rasche Erhitzen und die gelegentlich in geschlossenen Gefäßen in der MW-Chemie beobachtbaren, extremen Temperaturen ermöglichen es auf Grundlage der Arrhenius-Gleichung [ $k = A \exp(-E_a/RT)$ ], dass Umwandlungen, die in

einem Lösungsmittel unter Rückfluss mehrere Stunden benötigen würden, hier in wenigen Minuten oder sogar Sekunden abgeschlossen sein können, wenn „supererhitzte“ Lösungsmittel in einem geschlossenen Gefäß vom Autoklaventyp im MW-Reaktor verwendet werden.<sup>[67,78]</sup> Diese einmaligen Eigenschaften erklären die zunehmende Popularität dieses unkonventionellen Heizverfahrens in vielen verschiedenen Bereichen der Chemie, einschließlich der Erzeugung von Nanomaterialien.<sup>[65,66]</sup>

Schon bei der frühen Entwicklung der MW-Synthese haben die beobachteten Erhöhungen der Reaktionsgeschwindigkeit und die gelegentlich veränderte Produktverteilung gegenüber derjenigen in Ölbadexperimenten zu Spekulationen über die Existenz von so genannten „speziellen“ oder „nichtthermischen“ MW-Effekten geführt.<sup>[79]</sup> Historisch wurden solche Effekte zur Erklärung herangezogen, wenn sich das Ergebnis einer Synthese unter MW-Bedingungen beträchtlich von jenem der herkömmlich aufgeheizten Reaktionsvariante bei der gleichen nominellen Temperatur unterschied. Bei der Durchsicht der aktuellen Literatur scheint es, dass sich die meisten Wissenschaftler heutzutage darüber einig sind, dass die beobachteten Geschwindigkeitserhöhungen in den meisten Fällen aus einem rein thermischen/kinetischen Effekt resultieren, d. h. eine Folge der hohen Reaktionstemperaturen sind, die bei Bestrahlung von polaren Materialien in einem MW-Feld rasch erreicht werden können (siehe oben).<sup>[65,66,80,81]</sup>

Zusätzlich zu den vorgenannten thermischen/kinetischen Effekten müssen auch MW-Effekte, die durch die Einzigartigkeit des dielektrischen MW-Heizmechanismus verursacht werden, in Betracht gezogen werden. Diese Effekte sollten als „spezielle MW-Effekte“ bezeichnet werden, definiert als *Geschwindigkeitserhöhungen, die nicht durch herkömmliches Erhitzen erreichbar oder wiederholbar, aber im Wesentlichen noch immer thermische Effekte sind*.<sup>[68,80]</sup> In diese Kategorie fallen zum Beispiel: 1) der „Supererhitzungs“-Effekt von Lösungsmitteln bei Atmosphärendruck,<sup>[80]</sup> 2) das selektive Erhitzen von stark MW-absorbierenden Heterogenkatalysatoren oder Reagentien in einem weniger polaren Reaktionsmedium<sup>[80]</sup> und 3) die Beseitigung von durch inverse Temperaturgradienten verursachten Wandeffekten.<sup>[82]</sup> Dabei ist nicht zu vergessen, dass die unter diese Kategorie fallenden Geschwindigkeitserhöhungen im Wesentlichen noch immer eine Folge eines thermischen Effekts sind (d. h. einer Veränderung der Temperatur gegenüber derjenigen beim Erhitzen mit Standardkonvektionsmethoden), auch wenn die Bestimmung der exakten Reaktionstemperatur schwierig sein kann.

Einige Autoren halten allerdings auch die Möglichkeit von „nichtthermischen MW-Effekten“ (auch als „athermische Effekte“ bezeichnet) für denkbar. Diese sollten als *Geschwindigkeitserhöhungen, die weder durch rein thermisch/kinetische noch durch spezielle MW-Effekte rational erklärbar sind*, klassifiziert werden.<sup>[68,80]</sup> Die nichtthermischen Effekte sollen angeblich im Wesentlichen aus der direkten Wechselwirkung des elektrischen MW-Felds mit bestimmten Molekülen im Reaktionsmedium resultieren und nicht mit einem makroskopischen Temperatureffekt im Zusammenhang stehen. Es wird z. B. angenommen, dass die Gegenwart eines elektrischen Felds zu Orientierungseffekten der dipolaren

Moleküle und so zu einer Veränderung des präexponentiellen Faktors  $A$  oder der Aktivierungsenergie (Entropieterm) in der Arrhenius-Gleichung führt.<sup>[79]</sup> Außerdem sollte sich ein ähnlicher Effekt besonders bei Beteiligung polarer Reaktionsmechanismen beobachten lassen, bei denen die Polarität durch den Übergang vom Grundzustand in den Übergangszustand entlang der Reaktionskoordinate erhöht wird, was zu einer Erhöhung der Reaktivität durch Absenken der Aktivierungsenergie führt.<sup>[79]</sup> Bis heute sind die MW-Effekte Gegenstand von intensiven und kontrovers geführten Diskussionen. So bleibt nach wie vor unklar, ob das behauptete einzigartige Ergebnis von MW-Bestrahlung bei chemischen Reaktionen nicht eher auf der Fehlinterpretation der experimentellen Befunde (meist im Zusammenhang mit Artefakten aus den Temperaturmessungen) als auf echten MW-Effekten beruht.<sup>[72,77–79,83]</sup> Einige der aktuellen Theorien zu den Auswirkungen von MW-Effekten auf die NK-Bildung werden in Abschnitt 4 diskutiert.

## 2.2. MW-Erhitzen zur Synthese kolloidaler Nanokristalle

Bei einer typischen Kolloidherstellung werden geeignete molekulare Vorstufen (z. B. metallorganische Verbindungen, Metallsalze, Metall-Ligand-Komplexe), welche die für den Aufbau des NK-Gitters erforderlichen Atomelemente enthalten, in einer Lösung von spezifischen funktionellen organischen Spezies (koordinierenden Lösungsmitteln, Liganden und/oder Tensiden) oder Additiven (z. B. vorab gebildeten Kristallkeimen, Metallnanopartikelkatalysatoren) unter kontrollierten Atmosphären-, Temperatur- und Druckbedingungen zur Reaktion gebracht oder zersetzt. Während der Synthese werden hoch reaktive Intermediate erzeugt, die im Allgemeinen als „Monomere“ bezeichnet werden und nach Überschreiten einer kritischen Übersättigungsschwelle die Nukleation der NKs induzieren und deren nachfolgendes Wachstum aufrechterhalten.

Die Fähigkeit, Nukleations- und Wachstumsprozesse in flüssigen Medien im Gleichgewicht halten zu können, ist grundlegend für die Erzeugung einheitlicher NKs mit vorbestimmter Struktur, Geometrie und Zusammensetzung und demzufolge für exakt größenkorrelierte Eigenschaften. Wesentliche Schlüsselfaktoren in der Reaktionsumgebung sind dabei geeignete koordinierende Lösungsmittel, Liganden und/oder Tenside, die sowohl als Reaktivitätsmoderatoren<sup>[11,17,18]</sup> wie auch als Kolloidstabilisatoren wirken können.<sup>[15,16,19,21]</sup> Diese Moleküle können während der Synthese mehrere wichtige Aufgaben haben: Zum Beispiel nehmen sie als Reaktanten selbst an chemischen Reaktionswegen teil, komplexieren entstehende Monomere, bilden dynamische, weiche Template, die physikalisch einer unkontrollierten NK-Vergrößerung entgegenwirken können, oder binden direkt an die NK-Oberfläche, um eine kinetische Stabilisierung gegen eine unkontrollierbare Ausflockung zu bieten.

NK-Synthesen lassen sich je nach experimentellem Aufbau grob in zwei Klassen unterteilen:

Die erste Klasse sind Synthesen bei Umgebungsdruck. Solche Synthesen erfolgen in Dreihalsrundkolben, die über

einen Rückflusskühler mit einer herkömmlichen Schlenk-Linie verbunden und mit mechanischen oder magnetischen Rührern versehen sind; das Erwärmen auf 50–380 °C geschieht in einer kontrollierten Atmosphäre mit konvektiven Heizsystemen, z.B. elektrischen Heizpilzen oder Ölbädern, bei denen die Wärme über direkten Austauschkontakt überführt wird. Die Temperatur kann mit einer Genauigkeit von  $\pm 5^\circ\text{C}$  über ein Rückkopplungssystem eingestellt werden, das den Status der flüssigen Reaktionsmischung über eine gegebenenfalls in die Mischung eingetauchte Sonde misst. Dieser Aufbau ist äußerst vielseitig, da die Entnahme von aliquoten Teilen der wachsenden NK-Mischung (z.B. über einen mit einem Gummi verschlossenen Kolbenhals) für eine Echtzeitüberwachung des Reaktionsverlaufs ohne eine maßgebliche Störung des Reaktionsverlaufs möglich ist.

Alternativ kann der Kolben in einem Haushaltsmikrowellenofen erhitzt werden, wobei hier eine Temperaturfernsteuerung sowie ein Rühren der Lösung womöglich nur schwer zu realisieren sind. Dieser Aufbau ist nur in solchen Fällen praktisch, in denen die Reaktionsaktivierung keine harschen und/oder genau bestimmten Temperaturbedingungen erfordert und sicher an Luft durchgeführt werden kann. Eine weitere Einschränkung ist, dass die Überwachung des Reaktionsverlaufs typischerweise die zeitweilige Unterbrechung der MW-Bestrahlung erfordert, um eine Entnahme der Reaktionsproben zu ermöglichen. Im Allgemeinen ist davon auszugehen, dass die Verwendung von Haushaltsmikrowellen oder speziellen, für die Verwendung offener Gefäße konzipierten MW-Reaktoren nur geringe Vorteile gegenüber den bestehenden, herkömmlichen Verfahren bei Normaldruck bietet, vielleicht einmal abgesehen von der Möglichkeit, die Reaktionsmischung schneller auf die gewünschte Ziel(rückfluss)temperatur zu erhitzen.

Die zweite weit verbreitete Syntheseklasse sind Hochdruckreaktionen. Diese werden in abgedichteten, verschlossenen Gefäßen, z.B. Edelstahlautoklaven (mit Teflonauskleidung), durchgeführt, die entweder in Öfen oder mithilfe interner Widerstandsheizsysteme erhitzt werden. Damit lassen sich Temperaturen von 250–300 °C und Drücke von 100–350 atm erreichen, jedoch ist selbstverständlich keine Echtzeitüberwachung der Reaktionsprodukte möglich.

Angesichts der oben diskutierten technischen Aspekte ist ersichtlich, dass die meisten MW-Bestrahlungsexperimente bisher auf einfache Eintopfsynthesen mit einstufigen Aufheizschemata beschränkt waren, wobei alle Reagentien bereits in der Ausgangsmischung vorhanden waren und auf eine Zieltemperatur erhitzt wurden. Es war bisher nicht möglich, klassische Heißinjektionstechniken zum Zuführen von Vorstufen als Mittel zur Trennung von Nukleations- und Wachstumsstadien zu nutzen oder eine sequenzielle Zugabe von gewählten Reaktanten zu den wachsenden NKs durchzuführen, um deren Größenverteilung zu verbessern und/oder eine anisotrope Entwicklung voranzutreiben (siehe Abschnitt 2.3). Daher ist ein Vergleich zwischen MW-unterstützter und herkömmlich konvektiv erhitzter NK-Synthese nicht so ohne Weiteres möglich, besonders wenn kein angemessenes Rühren garantiert, die Temperatur weder einstellbar noch bekannt und/oder keine kontinuierliche Überwachung des NK-Wachstumsfortschritts möglich ist.

Während viele der frühen Pionierarbeiten der MW-unterstützten Chemie, einschließlich der Herstellung von NKs, in Haushaltsmikrowellenöfen erfolgten, geht der Trend zweifellos hin zur Verwendung von speziellen, geschlossenen Monomode-Mikrowellenreaktoren, die speziell für Synthesenanwendungen konzipiert wurden.<sup>[65]</sup> Diese Geräte bieten eingebaute Magnetrührer, direkte Temperaturkontrolle der Reaktionsmischung mithilfe von internen Faseroptiksonden oder externen Infrarotsensoren und eine Software, die eine On-line-Temperatur-/Drucksteuerung durch Regulieren der MW-Ausgangsleistung ermöglichen. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 1 wiedergegeben.<sup>[68]</sup>

Zwar steht heute eine ganze Reihe unterschiedlicher MW-Reaktoren und Betriebsmöglichkeiten zur Verfügung, allerdings beruhen die meisten der derzeit veröffentlichten Arbeiten zum Einsatz von Mikrowellen bei Nanomaterialien auf der Verwendung von Monomode-MW-Reaktoren in Kombination mit geschlossenen Reaktionsgefäßen. Ge-



**Abbildung 1.** a) Photo eines Monomode-Mikrowellenreaktors (Monowave 300, Anton Paar GmbH), der mit bis zu 850 W Magnetronleistung betrieben werden kann und mit einem dualen internen/externen Temperaturüberwachungssystem ausgestattet ist. b) Temperatur- ( $T$ ), Druck- ( $p$ ) und Leistungsprofile ( $P$ ) wurden für eine 3-mL-Ethylenglycolprobe aufgezeichnet, die im geschlossenen System im Monowave-300-Reaktor auf 300 °C mikrowellenerhitzt wurde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das Temperaturprofil der internen Faseroptiksonde gezeigt und die y-Achse bei 500 W abgeschnitten.



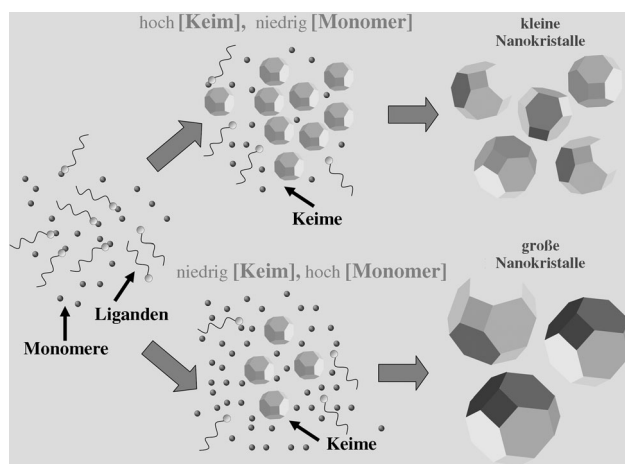
geschlossene MW-Reaktionsgefäße ermöglichen eine sehr rasche Erhitzung der Reaktionsmischungen auf Temperaturen weit über den Siedepunkt des Lösungsmittels unter Atmosphärenbedingungen hinaus. Mit modernen Geräten können routinemäßig Reaktionstemperaturen von 300 °C bei 30 atm Maximaldruck erreicht werden (Abbildung 1b).<sup>[72,81]</sup> Darüber hinaus führt eine effiziente Gasstrahlkühlung am Ende des Bestrahlungs-/Heizzyklus die Temperaturen innerhalb weniger Minuten auf Umgebungsbedingungen zurück (thermisches Quenchen). Als eine Alternative zu einem MW-Batch-Prozess wurden bei der Synthese von NKs kürzlich auch mit MW-Bestrahlung erhitzte Durchfluss- oder Mikroreaktoraufbauten eingesetzt.<sup>[84–87]</sup>

## 2.3. Nanokristall-Bildungsmechanismus unter MW-Bestrahlung

### 2.3.1. Größensteuerung

Mechanistischen Untersuchungen und theoretischen Modellierungen zufolge lassen sich gewünschte Abmessungen und Größenvarianzen kolloidalen NKs auf zufrieden stellende Weise erreichen, wenn die Übersättigung der Lösung durch eine diskontinuierliche, d. h. zeitlich begrenzte Nukleation rasch verringert wird und das nachfolgende Wachstum der anfänglich gebildeten Keime unter einem relativ starken und annähernd konstanten, diffusionsbegrenzten Monomerfluss stattfindet. So lange wie das chemische Potential der Lösung eine bestimmte, zur Gewährleistung der thermodynamischen Stabilität der kleinsten Partikel erforderliche Schwelle übersteigt, kann die Größe aller NKs immer weiter zunehmen; dabei wird die Gesamtgrößenverteilung der Population im Laufe der Zeit, abhängig von der zeitlichen Entwicklung der verbleibenden Monomerkonzentration, enger oder breiter („größenfokussierende“ bzw. „größendefokussierende“ Systeme). Bei längeren Reaktionszeiten kann eine Ostwald-Reifung einsetzen, was zur Auflösung von NKs unterhalb der kritischen Größe und demzufolge zu zusätzlichen Monomeren für ein weiteres Wachstum der großen NKs führt.<sup>[20,21,88]</sup> Da MW-unterstützte Synthesen meist auf einstufigen Eintopfverfahren basieren, wird die endgültige Nanokristallgröße, die letztlich für eine gegebene Menge an Vorstufen erreichbar ist, vom relativen Anteil des Monomerverbrauchs zwischen der Nukleation und den Wachstumsstadien bestimmt, sofern keine Vergrößerung stattfindet.<sup>[20,21,88]</sup> Diese Dynamik ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Je höher die (z. B. wegen einer raschen, intensiven Nukleation bei hohen Übersättigungsgraden) erzeugte Konzentration der Clusterkerne ist, desto geringer ist die für eine Fütterung solcher Keime verbleibende Monomerkonzentration, sodass die Cluster demzufolge nur recht kleine Abmessungen erreichen. Die Situation ist genau umgekehrt, wenn ein langsames, begrenztes Nukleationsereignis eine geringe Konzentration an Kristallkeimen erzeugt, die sich anschließend zu proportional größeren NKs entwickeln.

Die unterschiedliche Abhängigkeit der Nukleations- und Wachstumsprozesse von der Temperatur und Monomerkonzentration ermöglicht eine Steuerung ihres relativen Gleichgewichts durch die geeignete Programmierung der Reaktanzzuführung (z. B. über Heißinjektionstechniken<sup>[19–21,63,88]</sup>);



**Abbildung 2.** Häufigste Mechanismen der Größensteuerung bei der MW-unterstützten Synthese von kolloidalen Nanokristallen (in Abwesenheit von Ostwald-Reifung oder Aggregationsphänomenen) durch einstufige Eintopfreaktionsschemata.

so kann die spezielle Reaktivität des Systems (z. B. ein verzögertes Nukleationsereignis<sup>[88,89]</sup>) oder eine so genannte „verbrauchende Reifung“ (digestive ripening) genutzt werden.<sup>[19,21,90]</sup>

Wegen der Beschränkungen der derzeitigen Mikrowellengeräte ist die Aufheizmethode, bei der alle Reagentien und Vorstufen bei Umgebungstemperatur gemeinsam vermischt und dann immer weiter bis auf eine Zieltemperatur erhitzt werden, die beinahe ausschließlich angewendete Technik zur MW-unterstützten NK-Synthese (wobei die MW-Bestrahlung sehr viel höhere Heizgeschwindigkeiten ermöglicht als übliche, konvektive Heizsysteme; Abbildung 1b). Dieses Aufheizschema ist besonders in solchen kolloidalen Umgebungen effizient, in denen das Erreichen der kritischen Übersättigungsschwelle der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.<sup>[88,89]</sup> Dies ist dann der Fall, wenn die Monomere intermediäre Spezies sind, die sich bei langsamer Reaktion oder Zersetzung der relativ stabilen Tensid(oder Ligand)-Vorstufen-Komplexe allmählich akkumulieren. Die Kombination aus Verzögerung der schlagartigen Nukleation mit einem schnellen Wachstumsprozess, der durch ein autokatalytisches Verhalten gekennzeichnet ist, kann zur gewünschten zeitlichen Trennung der Nukleations- und Wachstumsstadien mit einem anschließenden Zeitraum von größenfokussierter Entwicklung führen. Diese Bedingungen, die entscheidend zum Erreichen von Größenmonodispersität sind, lassen sich jedoch nur für relativ wenige Reaktionssysteme erfüllen.

Zunehmend größere NKs mit enger Größenvarianz können synthetisiert werden, indem mehrfache Impfkristall-induzierte Wachstumsschritte (seeded growth) durchgeführt werden, bei denen NKs gewählter Größe, die vorher in einer unabhängigen Phase synthetisiert wurden, mit genau abgemessenen Mengen zusätzlicher Vorstufen in geeignet zusammengesetzten Reaktionsumgebungen kombiniert werden.<sup>[20,88]</sup> Der Impfansatz überträgt ein einfaches grundlegendes Prinzip der klassischen Nukleationstheorie (CNT), dem zufolge die Aktivierungsenergie für das Wachstum bereits existierender NK-Keime sehr viel geringer ist, als für die



Induzierung einer homogenen Nukleation neuer Partikelkeime erforderlich wäre.<sup>[20]</sup> Alternativ kann man eine verbrauchende Reifung verstärken, sobald die Monomerkonzentration ausreichend erschöpft ist, um eine selektive Auflösung der kleinsten, instabilsten Nanopartikel zu bewirken.<sup>[19,21,90]</sup> In MW-unterstützten Synthesen gibt es eine ganze Reihe von Beispielen für die Nutzung der oben beschriebenen Mechanismen (siehe Abschnitt 3).

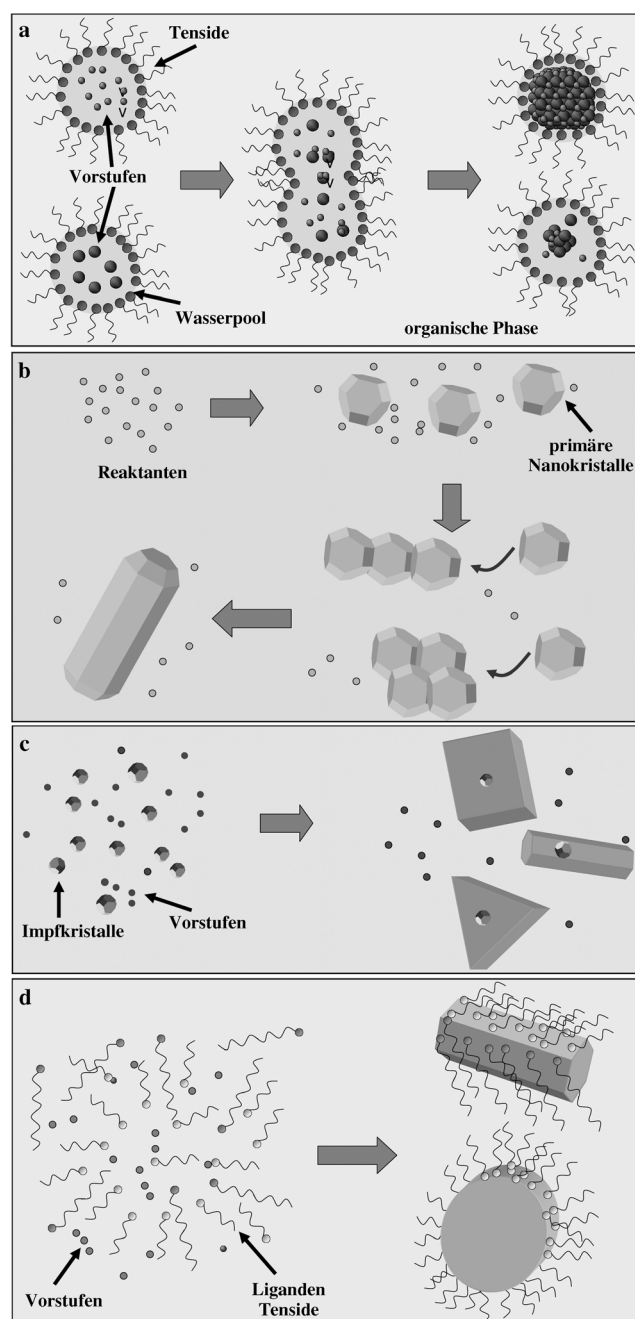
### 2.3.2. Formsteuerung

Normalerweise ist eine Kristallisation in niedersymmetrischen Gittern für ein Abweichen von bevorzugten NK-Formen erforderlich; allerdings können mehrere Umstände die isotrope Wachstumsentwicklung unterbrechen und somit zur Bildung von NKs mit ganz unterschiedlichen, anisotropen Morphologien (z.B. Nanostäben, -drähten, -kugeln, -plättchen, -ellipsoiden, -polypoden und -ringen) führen, und zwar häufig bei kinetisch übersteuerten Wachstumsbedingungen, die weit jenseits des Gleichgewichts liegen.<sup>[19–21,91]</sup> Am häufigsten werden eine oder mehrere der folgenden Routen als MW-unterstützte, kolloidale Ansätze zur Bildung von NKs mit bestimmten Formen genutzt (Abbildung 3):

a) Wachstum in Micellen: Ein gewisses Maß an Größen- und Formmodulation gelingt durch Reaktionsführung innerhalb von (üblicherweise inversen) Micellen, da diese sich, je nach ihren Bildungsbedingungen, in der Tat von runden zu stabähnlichen oder zylindrischen Aggregaten sowie planaren Doppelschichten entwickeln können.<sup>[19–21,91,92]</sup> Clusternukleation und Wachstum finden beim raschen Austausch des flüssigen Inhalts der tensidstabilisierten micellaren Pools statt, in denen Vorstufen im Voraus gelöst wurden (Abbildung 3a). NKs, die sich unter solch eingeschränkten nanoskaligen Umgebungen entwickeln, können Morphologien einnehmen, die denen der Template selbst ähneln.<sup>[20,91]</sup>

b) Orientierte Verknüpfung: Bei diesem Mechanismus werden zunächst annähernd isotrope NKs in Lösung erzeugt, die anschließend zu einer epitaktischen Fusion entlang wohldefinierter kristallographischer Richtungen neigen, um so energetisch instabile Kristallflächen zu beseitigen und damit die Gesamtoberflächenenergie zu verringern (Abbildung 3b).<sup>[19–21]</sup> Diese Routen verlaufen effizient, wenn die ursprünglichen NKs durch organische Liganden geringfügig passiviert werden, sodass dipolinduzierte Anziehungskräfte zwischen den Partikeln und die chemische Reaktivität der Oberfläche verstärkt werden können, und begünstigen unter milden Bedingungen eine spontane NK-Anbindung in eine ausgezeichnete Richtung.<sup>[19,20,91]</sup>

c) Impfkristall-katalysiertes Wachstum: Ein effizienter Weg zu anisotropem Wachstum sind auch Impfkristall-vermittelte Reaktionen.<sup>[19–21,91]</sup> Dabei werden vorgeformte (üblicherweise kugelförmige) NKs mit kleinen Abmessungen („Impfkristalle“) mit Koordinationsmitteln und molekularen Vorstufen vermischt, die zur Erzeugung des gleichen oder auch eines anderen Materials geeignet sind. Diese Impfkristalle verhalten sich als wirksame Substrate zur Katalyse der selektiven auf ihrer Oberfläche eingeleiteten Bildung der Zielverbindung (Abbildung 3c). Dies ist möglich, da gemäß der CNT die Energiebarriere für die heterogene Nukleation und



**Abbildung 3.** Häufigste Mechanismen der Bildung von Nanokristallen mit gesteuerter Form aus einem einzelnen Material in der MW-unterstützten kolloidalen Synthese: a) Wachstum in Micellen; b) kristallorientierte Verknüpfung; c) Impfkristall-katalysiertes Wachstum; d) Wachstum über Liganden-/Tensidadhäsion an bevorzugten Kristallflächen.

das nachfolgende Wachstum eines sekundären Materials auf einer vorher bestehenden kondensierten Phase sehr viel tiefer liegen kann als die Energie, die erforderlich ist, um die Bildung von getrennten, freistehenden Kristallkeimen über homogene Nukleation auszulösen.<sup>[20]</sup> Da die Impfkristalle bevorzugte Stellen für eine NK-Nukleation bieten, kann die ansonsten sphärische Wachstumssymmetrie der aus den Katalysatorsubstraten wachsenden NKs leicht unterbrochen

werden. Dieser Mechanismus kann häufig, ungeachtet der durch die inhärente Kristallstruktur vorgegebenen Beschränkungen, eine Entwicklung der Nanokristalle in verschiedenen Formen stimulieren. Unter der Wirkung der raschen Monomerzugabe und der selektiven Haftung von Oberflächenstabilisatoren auf Kristallflächen kann ein solcher Prozess bei Verstärkung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit entlang ausgewählter Gitterrichtungen zur Entwicklung von Nanostäben, -drähten und -plättchen sowie verzweigten Nanostrukturen führen.<sup>[20,91]</sup>

d) Formgebung durch Oberflächenhaftung von Stabilisatormolekülen: Bei vielen Materialien können Tenside, Polymere, Liganden oder koordinierende Lösungsmittel identifiziert werden, die mit unterschiedlichen Bindungsstärken an den exponierten Kristallflächen der wachsenden NKs haften können und dadurch deren bevorzugte Entwicklung entlang jener kristallographischer Richtungen induzieren, die am schnellsten wachsen (Abbildung 3 d).<sup>[19–21,91]</sup> Im Allgemeinen ist die morphologische Entwicklung ein kinetisch kontrollierter Prozess, der weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt auftritt, wenn das System durch einen starken Zufluss von Monomeren und einen steilen Konzentrationsgradienten vorangetrieben wird. Solche Bedingungen begünstigen die Wachstumsgeschwindigkeit der instabilsten Kristallflächen, die gewöhnlich weniger effizient durch die organischen Oberflächenstabilisatoren geschützt werden oder inhärent chemisch reaktiver sind. Räumlich stark inhomogene, diffusionsbeschränkte Monomerzuflüsse können zusätzliche Wachstumsinstabilitäten induzieren, die eine raschere Kristallentwicklung aus den energiereicheren Ecken und Kanten an der Oberfläche der in früheren Synthesestadien gebildeten NKs vorantreiben.<sup>[19,20]</sup> Bei solvothormalen Routen wurde von einem „Lösungsmittel-Templat“-Mechanismus gesprochen, dem folgend sich Komplexe aus Lösungsmittel und ionischen Vorstufen lokal entlang bevorzugter kristallographischer Richtungen der anfangs erzeugten NKs organisieren, wodurch deren anisotropes Wachstum begünstigt wird.<sup>[11,19–21]</sup> Andererseits kann man sich bei geringen Monomerkonzentrationen und bei höheren Temperaturen thermodynamisch kontrollierten Wachstumsbedingungen annähern, unter denen NKs letztlich isotrope Formen mit minimaler Oberflächenenergie einnehmen.<sup>[19–21]</sup>

Der Wachstumsmechanismus über Tensidhaftung erzeugt ausgeprägt facettierte NKs von Materialien mit symmetrischen Phasen, während er zu stark anisotropen Formen wie Scheiben, Stäben, Drähten und einkristallinem oder polytypischem Habitus mit polypodalen oder dendritartigen Verzweigungen führt, wenn die NKs in niedersymmetrischen Strukturen kristallisieren.<sup>[19–21,91]</sup>

### 2.3.3. Steuerung der Topologie: Multimaterial-Hybridnanokristalle

Neuere Entwicklungen im Bereich der kolloidalen Synthesen stehen im Zusammenhang mit eleganten Erweiterungen der in den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 beschriebenen Techniken zur Herstellung von aufwändigeren Mehrkomponenten-HNKs. Diese Nanoheterostrukturen sind aus deutlich unterscheidbaren kristallinen Bereichen unterschiedlicher

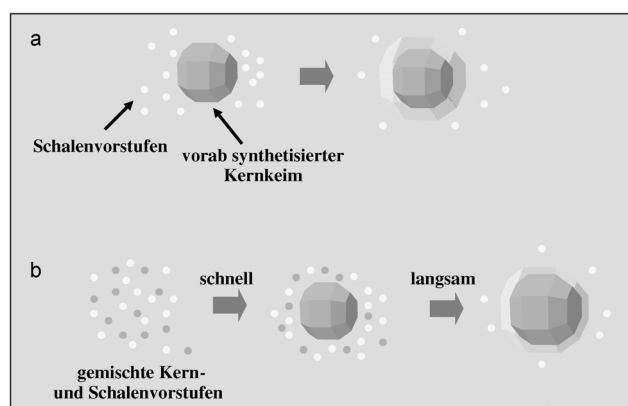
Materialien aufgebaut, die in Form komplexer Kern-Schale- oder Hetero-Oligomer-Architekturen angeordnet sind, die über bindende Grenzflächen direkt miteinander verknüpft sind.<sup>[15,16,19,36]</sup> Synthesestrategien für HNKs beruhen meist auf Impfkristall-induziertem Wachstum (seeded growth), das auf unterschiedliche Weise moduliert wird, und sind quasi das lösungsbasierte Analogon der klassischen heteroepitaktischen Gasphasenabscheidungstechniken. Diese Strategien ähneln konzeptionell denen des in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen, durch Nukleationskeime katalysierten Wachstums zur Herstellung von anisotrop geformten Einzelmateriale-NKs. Bei solch einer Vorgehensweise werden die Domänen, aus denen die gewünschten HNKs zusammengesetzt sein sollen, nacheinander durch programmierte Sequenzen von ortsselektiven, heterogenen Nukleations-/Wachstumsereignissen oder durch induzierte, kristallorientierte Koaleszenz gebildet, ausgehend von relativ großen NK-Keimen mit maßgeschneiderten Größen- und Formparametern. Das Energiegleichgewicht zwischen Oberfläche und Grenzfläche, das die finale Heterostrukturtopologie bestimmt, hängt vom komplizierten Wechselspiel der verschiedenen kinetischen Prozesse und thermodynamischen Gegebenheiten ab, z. B. der Materialmischbarkeit, der atomaren Diffusionsfähigkeit, der kristallflächenabhängigen chemischen Reaktivität der Nukleationskeime und dem Auftreten von Gitterspannung in den Heteroübergangsbereichen.<sup>[36]</sup> Bis heute führten Versuche zur Nutzung von MW-Bestrahlung in der HNK-Synthese ausschließlich zu einigen wenigen Beispielen für Kern-Schale-Konfigurationen mit zwei Komponenten, die entweder auf Metall- oder auf Nichtoxidhalbleiter-Kombinationen basieren (siehe Abschnitt 3).

Solche Kern-Schale-Systeme sind üblicherweise aus strukturell sehr ähnlichen Materialien aufgebaut, was eine gute epitaktische Abscheidung der äußeren Schale und das nachfolgende Ausheilen von Strukturdefekten und/oder freien Bindungen auf der ursprünglichen Kernoberfläche begünstigt. Abbildung 4 fasst die beiden wichtigsten Präparationswege zusammen, mit denen Kern-Schale-HNKs in MW-unterstützten Synthesen erhalten wurden: a) zweistufige Synthesen, bei denen die Abscheidung der sekundären Materialschicht auf vorab gebildeten NK-Nukleationskernen stattfindet, die in einer unabhängigen Synthese in einer anderen Umgebung hergestellt wurden (Abbildung 4 a); b) Eintopfansätze, in denen die Kern- und Schalensektionen ausgehend von Mischungen der jeweiligen Vorstufen und/oder Stabilisatoren mit stark voneinander abweichenden chemischen Reaktivitäten zu unterschiedlichen Zeiten und/oder bei unterschiedlichen Temperaturen im gleichen flüssigen Medium gebildet werden (Abbildung 4 b).

## 3. Beispiele für die Mikrowellen-unterstützte Nanokristallsynthese

### 3.1. Metalle

Nanokristalle von Münzmetallen und magnetischen Übergangsmetallen gehören zu den faszinierendsten Klassen der nanoskaligen anorganischen Feststoffe, da sie eine breite



**Abbildung 4.** Häufigste Mechanismen, die der Bildung von hetero-strukturierten Kern-Schale-Nanokristallen aus zwei Materialien in der MW-unterstützten kolloidalen Synthese zugrunde liegen: a) direkte heterogene Nukleation und Wachstum des Schalenmaterials auf vorab gebildeten Nanokristallkeimen; b) zeitlich getrennte Kern- und Schalenbildung in Eintopfreaktionssystemen.

Vielfalt strukturbezogener chemischer, optischer, elektrischer und magnetischer Eigenschaften aufweisen, was sie zu neuartigen Schlüsselmaterialien für die Katalyse, Bildgebung, Sensorik und Entwicklung fortgeschrittener Spektroskopietechniken macht.<sup>[7,93–95]</sup> Die MW-unterstützte nasschemische Herstellung von Metallnanokristallen ist eines der ersten

Beispiele der MW-Nutzung für die NK-Herstellung.<sup>[96]</sup> In Bezug auf Reaktionsselektivität, Produktausbeute und Energieeinsparungen konnte gezeigt oder indirekt abgeleitet werden, dass MW-Strahlen als Wärmequelle ungewöhnliche Effekte und Vorteile bieten, z. B. eine rasche Aufheizung und das Erreichen von hohen Drücken in verschlossenen Gefäßen, das „Supererhitzen“ entweder der Lösungsmittel über ihren Siedepunkt hinaus oder der wachsenden Nanostrukturen, die Erzeugung von „Hot Spots“, d. h. hochreaktiven Bereichen an Flüssig/Fest-Grenzflächen von bereits bestehenden Partikeln, die mit Tensiden mit großer dielektrischer Verlustkonstante modifiziert sind (siehe Abschnitt 4).<sup>[97,98]</sup> In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Literaturberichte zur Synthese der wesentlichen Familien von Metallnanokristallen unter Mikrowellenbestrahlung präsentiert. Relevante Reaktionsparameter, Bildungsmechanismen und Qualitätsmerkmale des NK-Produkts (Größe, Form, Größen-/Formvarianz) sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Abbildungen 5 und 6 geben ausgewählte, beispielhafte Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Aufnahmen wieder.

### 3.1.1. Einzelmetall-Nanokristalle

Die MW-unterstützten Synthesen von Ag- und Au-NKs, die beide in der kubisch flächenzentrierten (fcc-)Kristallstruktur mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten gebildet werden und eine bemerkenswerte größen- und formabhängige

**Tabelle 2:** Synthese von Metall-NKs unter dielektrischem Erhitzen mit MW. Die Tabelle gibt die wichtigsten experimentellen Bedingungen, die Mechanismen, die wichtigsten Größen- und morphologischen Merkmale der Produkte sowie die wachstumssteuernden Faktoren an.<sup>[a]</sup>

Metall	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungs- mechanismus	relevante NK-Merkmale (Morphologie Größe, Größen- streuung)	Reaktionsdauer Temperatur Druck	Lit.
Ag	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{Ag}$	Alkohol-getriebene $\text{Ag}^+$ -Reduktion	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ keine	1) Ligand-gesteuerte Nukleation 2) T-abhängiges Wachstum	Kugeln 4.9–7.4 nm $\sigma = 9\text{--}12\%$	2–5 min 140–155 °C 1 atm	[107]
Ag Au Pt	$\text{AgNO}_3$ $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	Alkohol-getriebene $\text{Ag}^+/\text{Au}^{3+}/\text{Pt}^{4+}$ -Reduktion	$t\text{BuOH}$ , $i\text{PrOH}$ , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ PVA	1) Ligand-gesteuerte Nukleation; 2) Vergrößerung durch Impfschritte	Kugeln 6–20 nm $\sigma = 9\text{--}20\%$	< 1 min 64–82 °C 1 atm	[105, 106, 108]
Ag	$\text{AgNO}_3$	EG-getriebene $\text{Ag}^+$ -Reduktion	EG PVP $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	1) Nukleation durch Pt-Keime 2) Polymer-unterstützte Formentwicklung	Stäbe/Drähte: 40–60 nm × 0.1–3 µm Würfel: 40–50 nm $\sigma = 10\text{--}30\%$ (kontaminierende Formen)	2–8 min 198 °C 1 atm	[109, 110]
Ag	$\text{AgNO}_3$	$\text{Na}_3\text{Cit}$ -getriebene $\text{Ag}^+$ -Reduktion	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{Cit}$ Au-Impfkristalle	1) Wachstum durch Au-Keime 2) Ligand-unterstützte Formentwicklung	Nanostäbchen 10–20 nm × 50–200 nm polydispers	10 min 100 °C 1 atm	[100, 102]
Ag	$\text{AgNO}_3$	$\text{Na}_3\text{Cit}$ (FA; PVP)-getriebene $\text{Ag}^+$ -Reduktion	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{Cit}$ /FA, PVP	Ligand-unterstütztes Wachstum	Kugeln Prismen 10–130/200–380 nm polydispers	1–75 min 100 °C 1 atm	[99, 101]



Tabelle 2: (Fortsetzung)

Metall	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungs- mechanismus	relevante NK-Merkmale (Morphologie Größe, Größen- streuung)	Reaktionsdauer Temperatur Druck	Lit.
Ag	AgNO <sub>3</sub>	EG-getriebene Ag <sup>+</sup> -Reduktion	EG PVP	Polymer-unter- stütztes Wachs- tum	unregelmäßige Cluster 0.1–1.8 µm polydispers	0.5–4 h 100–200°C 1 atm	[111, 112]
Ag	AgNO <sub>3</sub>	EtOH-getriebene Ag <sup>+</sup> -Reduktion	EtOH PVP	Polymer-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln 10 nm polydispers	5 s–60 min > 60–88°C > 1 atm	[113, 114]
Ag Au	AgClO <sub>4</sub> AgNO <sub>3</sub> H[AuCl <sub>4</sub> ]	DMF/PVP-getrie- bene Ag <sup>+</sup> /Au <sup>3+</sup> - Reduktion	DMF, Pyr, NMP PVP, β-CD NaOH oder HCl	Polymer-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln 3–7 nm (20–30 nm, < 3%) σ = 25–30%	10 s–5 min (10-s-Pulse) 156°C 1 atm	[116, 118, 119]
Ag	Ag <sub>2</sub> O	Dithiol-induzierte Ag <sub>2</sub> O-Reduktion	1,2-Ethandithiol keine	Ligand-unterstütz- tes anisotropes Wachstum	Nanostäbe/Nano- drähte 40–120 nm × 1–8 µm polydis- pers	10 min 80–140°C 1 atm	[148]
Ag	AgNO <sub>3</sub>	EG-getriebene Ag <sup>+</sup> -Reduktion	EG NaCl/PVP/O <sub>2</sub>	1) Polymer-unter- stützte Auflösung/ Abscheidung anisotropes Wachstum 2) selektives di- elektrisches Über- hitzen	Nanodrähte 40–50 nm × 4–12 µm σ = 5–10% (Durchmesser)	3.5 min 170°C 1 atm	[98]
Ag Fe Co Ni Pd Cu Ru Ir Rh FePt	AgNO <sub>3</sub> Fe(acac) <sub>3</sub> Co(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> CuSO <sub>4</sub> RuCl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ] RhCl <sub>3</sub> Fe(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub>	EG-getriebene Metallionenreduk- tion	EG PVP PVP/DDA/TOP/ OA PVP/NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> NaOH	Polyol-, Polymer- und/oder Tensid- unterstütztes Wachstum	facettierte Kugeln unregelmäßige Polyeder, Stäbe, Plättchen 1–80 nm polydispers	20 s–20 min (oder MW- Zyklen) 100–200°C > 1 atm	[56, 86, 105, 126–134]
Ag	AgNO <sub>3</sub>	EG-getriebene Ag <sup>+</sup> -Reduktion	EG/Toluol DDT	1) Wachstum auf Flüssig/Flüssig- Grenzflächen be- schränkt 2) Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln oder Würfel 10 nm σ = 5%	3 h 160–170°C > 1 atm	[120]
Ag Pd Pt Au Ag	AgNO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]/PdCl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]/PtCl <sub>4</sub> H[AuCl <sub>4</sub> ] AgNO <sub>3</sub>	GSH-/Zucker-ge- triebene Ag <sup>+</sup> / Pd <sup>2+</sup> /Pt <sup>4+</sup> /Au <sup>3+</sup> - Reduktion CMC-getriebene Ag <sup>+</sup> -Reduktion	H <sub>2</sub> O GSH oder Zucker  H <sub>2</sub> O NH <sub>3</sub> CMC	Ligand-unterstütz- tes Wachstum  Ligand-unterstütz- tes Wachstum	Kugeln: 5–10 nm Prismen/Plättchen 1–4 µm polydispers Kugeln > 5 nm σ = 10–20%	30 s–5 min 34–60°C 1 atm  1–5 min Rückfluss	[138, 140]  [139]

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Metall	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungs- mechanismus	relevante NK-Merkmale (Morphologie Größe, Größen- streuung)	Reaktionsdauer Temperatur Druck	Lit.
Ag Au Pt Pd Cu Ni Ru Rh Legie- rungen	Ag(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H[AuCl <sub>4</sub> ] PtCl <sub>4</sub> Pd(acac) <sub>2</sub> Cu(acac) <sub>2</sub> Ni(HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> RuCl <sub>3</sub> Rh(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	DMF-/OLAM-/ Dioleamid-getrie- bene Metallionen- reduktion	keine DMF, H <sub>2</sub> O OLAM/OLAC	Tensid-unterstütz- tes Wachstum	Kugeln, Würfel, Polyeder 5–100 nm $\sigma = 5\text{--}10\%$	1–35 MW-Zyklen (30 s an/5 s aus) < 150 °C 1 atm	[136, 137]
Ni	Ni(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	EG-getriebene Ni <sup>2+</sup> -Reduktion	EG H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] PVP, DDA	1) Nukleation durch Pt-Keime und Ni-Wachstum 2) Ligand-gesteu- ertes Wachstum	unregelmäßige Polyeder 40–100 nm polydispers	45 min 195 °C > 1 atm	[151]
Ag	AgNO <sub>3</sub>	EG-getriebene Ag <sup>+</sup> -Reduktion	EG H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> /PVP	1) Nukleation durch Pt-Keime und Ag-Wachstum 2) Polymer-unter- stütztes anisotrop- es Wachstum 3) kristallorientier- te Verknüpfung	Kugeln: 30–90 nm Polyeder: 60– 120 nm Stäbe/Dräh- te: 50 nm–1 µm polydispers	2–7 min 198 °C 1 atm	[150]
Au@Ag	H[AuCl <sub>4</sub> ] AgNO <sub>3</sub>	EG-/DMF-getrie- bene Ag <sup>3+</sup> - und Ag <sup>+</sup> -Reduktion	EG; DMF PVP NaCl	1) Nukleation durch Au-Keime/ Wachstum einer Ag-Schale 2) Polymer-unter- stützte Schalen- formgebung 3) selektives oxi- datives Ätzen der Schale	Prismen, Bipyra- miden, Würfel, Po- lyeder, Plättchen, Stäbe, Drähte 20–500 nm polydispers	2–4 min (+3 h, 140 °C im Ölbad) 198 °C 1 atm	[152–154]
Au@Pd	H[AuCl <sub>4</sub> ] PdCl <sub>2</sub>	EG-getriebene Au <sup>3+</sup> - und Pd <sup>2+</sup> - Reduktion	EG Keine	1) Nukleation durch Au-Keime/ Wachstum der Pd- Schale 2) Polymer-unter- stützte Schalen- formgebung	unregelmäßige Kugeln 12 nm polydispers	MW-Zyklen (21 s an/9 s aus) 198 °C 1 atm	[155]
Au	H[AuCl <sub>4</sub> ]	PAH-getriebene Au <sup>3+</sup> -Reduktion	H <sub>2</sub> O PAH	1) Wachstum durch Au-Keime 2) Polyelektrolyt- unterstütztes Wachstum und Anordnen	kettenähnliche Ag- gregate aus ca. 22 nm großen Kugeln $\sigma_{\text{Kugel}} = 10\text{--}15\%$	10–60 s 1 atm	[115]
Au	H[AuCl <sub>4</sub> ]	EtOH-getriebene Au <sup>3+</sup> -Reduktion	Ethanol/ <i>n</i> -Heptan CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> NH <sub>2</sub> NaOH	Ligand-unterstütz- tes Wachstum	Kugeln 3–8 nm $\sigma = 5\text{--}10\%$	45 s 70 °C 1 atm	[135]
Au	H[AuCl <sub>4</sub> ]	EG-, PVP- oder DHN-getriebene Au <sup>3+</sup> -Reduktion	H <sub>2</sub> O, EG, Aceton PVP Na <sub>3</sub> Cit//TOAB PVP/SDS MCl (M = H, Na, K) PPI G3 NaOH/TNMR CTAB	1) Polymer- oder Ligand-unterstütz- tes Wachstum 2) selektives oxi- datives Ätzen	Kugeln, Polyeder, Prismen, Plätt- chen, Stäbe 5–90 nm $\sigma = 10\text{--}40\%$	1–8 min 100–198 °C 1 atm	[97, 103, 117, 121–125]

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Metall	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungs- mechanismus	relevante NK-Merkmale (Morphologie Größe, Größen- streuung)	Reaktionsdauer Temperatur Druck	Lit.
Au	H[AuCl <sub>4</sub> ]	DNA-getriebene Au <sup>3+</sup> -Reduktion	H <sub>2</sub> O DNA, EDTA	Wachstum mit Po- lymertemplat	Nanodrähte 20 nm × 1–3 µm polydispers	3 min (intermit- tierend) < 100 °C 1 atm	[149]
Au Ag Legierun- gen FePt FePd	AgNO <sub>3</sub> H[AuCl <sub>4</sub> ] Pt(acac) <sub>2</sub> Pd(acac) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> [Fe(CO) <sub>4</sub> ]	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Na <sub>3</sub> Cit-getrie- bene Redukti- on Na <sub>2</sub> [Fe(CO) <sub>4</sub> ]-ge- triebene Pt <sup>2+</sup> / Pd <sup>2+</sup> -Reduktion	H <sub>2</sub> O PAA Na <sub>3</sub> Cit oder N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <i>n</i> -Nonadecan Dioctylether OLAM, OLAC	Polymer-unter- stütztes Wachs- tum Tensid-unterstütz- tes Wachstum	aggregierte Kugeln 5–50 nm polydispers Kugeln 2.5–8 nm σ = 5–10%	1–10 min < 100 °C 1 atm < 6 min 130–215 °C < 17 atm	[104] [141]
Pt, Pd auf Koh- lenstoff	K <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> ] Na <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ] [{(η-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PtCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] Luft N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	MW-unterstützte H <sub>2</sub> -getriebene Pt <sup>4+</sup> /Pd <sup>2+</sup> -Redukti- on	keine	lösungsmittelfreie Feststoffreaktion	Kugeln 3–9 nm	MW-Zyklen (10– 30 s an/45 s aus) 390–545 °C 1 atm	[147]
PtNi auf Koh- lenstoff	K <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> ] NiCl <sub>2</sub> Kohlenstoff	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -getriebene Pt <sup>4+</sup> /Ni <sup>2+</sup> -Redukti- on	H <sub>2</sub> O N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NaOH/PVP	1) Nukleation durch Pt-Keime und PtNi-Wachs- tum 2) Polymer-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln 3–6 nm polydispers	10 min 60 °C 1 atm	[145]
Pt, Ru auf Koh- lenstoff Rh, Pd oder Pt auf ZrO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] RuCl <sub>3</sub> RhCl <sub>3</sub> PdCl <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub>	EG-getriebene Pt <sup>3+</sup> /Ru <sup>3+</sup> -Reduk- tion EtOH-/Zr-OH-ge- triebene Metall- ionenreduktion	EG KOH EtOH keine	Nukleation durch Kohlenstoffkeime Wachstum durch ZrO <sub>2</sub> -Keime	Kugeln 2–3 nm polydispers Nanoblumen 15–100 nm polydispers	50 s 160–170 °C 1 atm 10 min 96 °C > 1 atm	[146] [142]
Cu auf ZrO <sub>2</sub>	CuNO <sub>3</sub> CuCl <sub>2</sub> TEOS	TEOS-Hydrolyse DDA-getriebene Cu <sup>2+</sup> -Reduktion TEOS	H <sub>2</sub> O/ACN DDA	SiO <sub>2</sub> und Cu Conukleation und Wachstum	Kugeln/Nanostäbe 5–7 nm × 100 nm polydispers	3 min 80 °C > 1 atm	[142]
Ni auf Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> = TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> )	NiSO <sub>4</sub> KBH <sub>4</sub> Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /Ag	KBH <sub>4</sub> -getriebene Ni <sup>2+</sup> -Reduktion	H <sub>2</sub> O/EG NaOH	Wachstum durch Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /Ag-Keime	Kugeln 10–10 nm polydispers	20–40 min 80 °C > 1 atm	[143]
Pt, Au auf SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> H[AuCl <sub>4</sub> ]	Alkohol-getriebe- ne Pt <sup>4+</sup> -Reduktion	H <sub>2</sub> O/EtOH/ <i>i</i> PrOH	Wachstum durch SiO <sub>2</sub> -Keime	Kugeln 3–30 nm polydispers	15 min 50 °C 1 atm	[144]
Cu@Ni	Ni(CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> Cu(CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> OLAM	intramolekulare Ni <sup>2+</sup> /Cu <sup>2+</sup> -Reduk- tion	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> OH OLAM	1) Nukleation durch Cu-Keime/ Wachstum der Ni- Schale 2) Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	abgeflachte Sphäroide 12 nm σ = 10–15 %	10 min 160–190 °C 1 atm	[157]
Pd@Pt	K <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> ] PdCl <sub>2</sub>	AA-getriebene Pt <sup>4+</sup> /Pd <sup>2+</sup> -Redukti- on	H <sub>2</sub> O CTAB, AA	1) Nukleation mit Pd-Keim/Wachs- tum der Pt-Schale 2) Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	Würfel 10–30 nm σ = 10–15 %	3 min 100 °C 1 atm	[156]



**Tabelle 2:** (Fortsetzung)

Metall	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungs- mechanismus	relevante NK-Merkmale (Morphologie Größe, Größen- streuung)	Reaktionsdauer Temperatur Druck	Lit.
Ag@SiO <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub> /NaBH <sub>4</sub> TEOS	DMA-katalysierte Hydrolyse von TEOS	H <sub>2</sub> O/EtOH DMA	Nukleation mit Ag- Keimen/Wachs- tum der SiO <sub>2</sub> - Schale	Kugeln 10–80 nm $\sigma$ = 10–15 %	2 min 50 °C 1 atm	[158]

[a] Abkürzungen: PVP = Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidon); PVA = Polyvinylalkohol; Na<sub>3</sub>Cit = Trinatriumcitrat; FA = Formaldehyd; EG = Ethylenglycol; PEG = Polyethylenglycol; PAH = Polyallylamin-Hydrochlorid; PPI G3 = Poly(propylenimin)-Dendrimer;  $\beta$ -CD =  $\beta$ -Cyclodextrin; TNMR = 2,8,14,20-Tetranonyl-4,6,10,12,16,18,22,24-octa(1-aminoethylcarbamoyl)methoxyresorcinaren; AA = Ascorbinsäure; CTAB = Cetyltrimethylammoniumbromid; PAA = Polyacrylamid; TEG = Tetraethylenglycol; Pyr = Pyridin; NMP = *N*-Methyl-2-pyrrolidon; MeOH = Methanol; EtOH = Ethanol; *i*PrOH = 2-Propanol; *t*BuOH = *tert*-Butylalkohol; DMF = *N,N*-Dimethylformamid; DDA = Dodecylamin; TOP = Trioctylphosphin; OLAC = Ölsäure; DDT = Dodecylthiol; GSH = Glutathion; acac = Acetylacetonat; OLAM = Oleylamin; SDS = Natriumdodecylsulfat; TOAB = Tetradecylammoniumbromid; PADA = Polydiacetylen-[10,12-heptacosadiinsäure]; DNA = Natriumsalz von doppelsträngiger Desoxyribonucleinsäure; DHN = 2,7-Dihydroxynaphthalin; CMC = Carboxymethylcellulose; TEOS = Tetraethoxysilan; DMA = Dimethylamin.

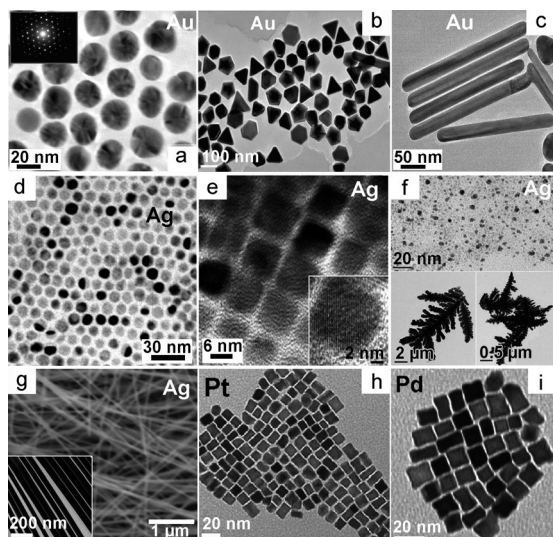
Oberflächenplasmonenabsorption und katalytische Aktivität zeigen, sind von besonderem Interesse. Dementsprechend wurden auf diesem Gebiet vergleichsweise große Fortschritte und praktische Anwendungen in verschiedenen Bereichen der Nanotechnologie erzielt.<sup>[7,93–95]</sup>

Frühe MW-unterstützte Synthesen basierten traditionell auf der Reduktion von Metallsalzen bei erhöhter Temperatur in wässrigen Medien, die mit einigen als schwache Stabilisatoren wirkenden Reduktionsmitteln beladen waren,<sup>[99–104]</sup> oder in Alkoholen, wobei letztere sowohl als Lösungsmittel (oder chelatisierender Ligand im Falle der Polyole) als auch als Reduktionsmittel fungierten, und zwar häufig mit Unterstützung einiger größen-/formregulierender Additive, darunter Polymere oder Tenside.<sup>[105–115]</sup> Eine MW-Bestrahlung dieser Flüssigkeiten kann zu einem sehr schnellen (< 1 min) Aufheizen der Reaktionsmischung auf den Siedepunkt des Lösungsmittels oder, unter Solvothermalbedingungen in geschlossenen Gefäßen, zu noch höheren Temperaturen (< 200 °C) führen; daraus resultieren eine schnelle Nukleation und eine Verkürzung der Zeit für eine vollständige Vorstufenumwandlung. Die von Polyolen erzeugte, zugleich reduzierende und koordinierende Umgebung bietet eine bessere Grundlage für eine gewisse Größen- und Formkontrolle als wässrige oder monofunktionelle Alkoholmedien.<sup>[99–102,107–113]</sup> Ein weiterer Aspekt ist, dass Mikrowellenverfahren im Allgemeinen das Mischen aller erforderlichen Reaktionsbestandteile bei einer niedrigen Temperatur vor der MW-Anwendung vorsehen, im Unterschied zu herkömmlichen Experimenten auf Heißeinjektionsbasis, wo die schnelle Zugabe einer Lösung der Metallionenvorstufe zu einem vorgeheizten koordinierenden Medium eine schnelle Metallreduktion induziert. Dies ermöglicht eine starke Modulation der Reduktionsdynamik wegen des Vorhandenseins einer signifikanten Metallionenfraktion, die mit Liganden oder Tensiden stark komplexiert und nicht nur einfach solvatisiert ist. Vermutlich unterstützen diese Gegebenheiten zusammen mit den gleichmäßigeren Erhitzungsbedingungen bei der MW-Bestrahlung ein kontrollierbares Wachstum, indem unerwünschte Ostwald-Reifung oder verzögerte Partikelkoaleszenzphänomene umgangen werden.<sup>[99–102,107–113,116]</sup>

Ag-NKs im engen Größenbereich von 4.9–7.4 nm wurden unter anderem durch Reduktion von Fettsäuresilbersalzen in alkoholischen Medien unter kurzer (1–5 min) MW-Bestrahlung bei 140–155 °C unter Umgebungsdruck hergestellt.<sup>[107]</sup> Relativ monodisperse ( $\sigma$  = 9–12 %) Ag-NKs mit etwas größeren Durchmessern wurden erhalten, indem Carboxylatanionen mit proportional längeren Alkylkettenlängen gewählt und die Reaktionstemperatur und/oder die Heizdauer erhöht wurden. Die Ergebnisse dieser Größenabstimmung lassen darauf schließen, dass die Carboxylatanionen nicht nur als Oberflächenstabilisatoren gegen eine vorzeitige Aggregation, sondern auch als Moderatoren der Alkohol-getriebenen Reduktion wirken, indem sie den Vorstufenverbrauch im Nukleationsstadium regulieren. Die Reaktionstemperatur, die durch den Siedepunkt des alkoholischen Lösungsmittels vorgegeben war, steuerte die Geschwindigkeit des nachfolgend ablaufenden Wachstums der Keime.<sup>[107]</sup> Eine ähnliche Dynamik kann die in anderen Systemen mit weit variierenden Abmessungen beobachtete Entwicklung der Nanokristallgröße und -größenverteilung recht zufriedenstellend erklären.<sup>[99,101,111,112]</sup>

Weitere Beispiele betreffen Au-, Ag- und Pt-NKs, die in heterogenen Systemen aus kurzkettigen Alkoholen oder H<sub>2</sub>O hergestellt wurden, die Tenside, Polyvinylalkohol (PVA) oder Polyelektrolyte enthielten, wobei letztere sowohl als Stabilisatoren wie auch als Reduktionsmittel in schwach reduzierenden Lösungsmitteln fungierten.<sup>[105,112–115,117]</sup> Durch Reduktion von Ag<sup>+</sup>-Ionen in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) wurden kugelförmige, mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) stabilisierte Ag-Nanopartikel mit Durchmessern von ca. 3.5 nm ( $\sigma$  = 20–30 %) erhalten.<sup>[116,118,119]</sup> Anders als bei herkömmlichen, heißeinjektionsbasierten Synthesen, bei denen eine wässrige Ag<sup>+</sup>-Vorstufenlösung rasch zu einer refluxierenden PVP-Lösung (156 °C) gegeben wurde, begünstigte die PVP-Komplexierung der Ag<sup>+</sup>-Ionenvorstufe vor der MW-Anwendung in diesem Fall die Ag<sup>+</sup>-Reduktion an den Polymerketten und nicht im Lösungsmittel an sich; zusätzlich inhibierte PVP eine vorzeitige Clusteraggregation in den frühen Reaktionsstadien. In der Abwesenheit von Zusatzstoffen (NaOH, HCl) könnte dieser Mechanismus für den beinahe konstanten

Größenbereich verantwortlich sein, in dem die NKs ungeachtet der Reaktionsparameter erhalten werden.<sup>[116]</sup> Abweichend davon ermöglichten in wässriger Lösung vorliegende Cetyltrimethylammoniumbromid(CTAB)-Tensidmoleküle, die sich unter milden (z. B. mit 2,7-Dihydroxynaphthalin erreichbaren), pH-abhängigen Reduktionsbedingungen je nach Konzentration zu unterschiedlich geformten micellaren Templaten anordnen können, ein feines Schalten zwischen verschiedenen Größensystemen, in denen mäßig polydisperse, kugelförmige, prismatische oder stäbchenähnliche Au-NKs in ansehnlichen Ausbeuten erhalten werden konnten (Abbildung 5 a–c).<sup>[117]</sup>



**Abbildung 5.** Beispiele für unter MW-Exposition gewachsene Einkomponenten-Metall-NKs: a)–c) Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahmen von annähernd kugelförmigen, mehrfach verzweigten, verschiedenen facettierten oder stabförmigen Au-NKs, synthetisiert nach Lit. [117]; d) und e) TEM-Aufnahmen von monodispersen kugelförmigen bzw. würfelförmigen Ag-NKs, hergestellt nach Lit. [120] (der Einschub in (e) zeigt ein hochauflöstes TEM-Detail eines einzelnen würfelförmigen Partikels); f) TEM-Aufnahmen von polydispersen Ag-NKs (oben) und Mikrostrukturen davon (unten), hergestellt nach Lit. [138]; g) Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme von Ag-Nanodrähten mit gleichmäßigem Durchmesser, hergestellt nach Lit. [98] (der Einschub zeigt eine repräsentative TEM-Aufnahme der gleichen Probe); h) und i) TEM-Aufnahmen von einkristallinen, würfelförmigen Pt- und Pd-NKs, erhalten nach Lit. [136].

In einem weiteren Ansatz wurde Dodecylthiol (DDT) sowohl als Oberflächenstabilisator wie auch zur Förderung der Selbstorganisation von monodispersen Ag-NKs verwendet, die an der Grenzfläche zwischen teilweise mischbaren Lösungsmitteln (Ethylen- oder Polyethylenglycol (EG, PEG) und Toluol) unter MW-Bestrahlung gebildet wurden (Abbildung 5 d,e).<sup>[120]</sup> AgNO<sub>3</sub> wurde dabei in EG in Gegenwart von DDT und Toluol unter längerem Erhitzen auf 160–170 °C reduziert. Zwischen dem EG, das nicht nur das Metallsalz enthielt, sondern auch bevorzugt die polaren Kopfgruppen der DDT-Moleküle löste, und dem Toluol, in dem sich die Alkylketten des DDT aufhielten, fand eine Trennung statt. Durch Abstimmen des molaren Verhältnisses von EG zu

DDT wurden 10 nm große, kugelförmige oder würfelförmige NKs erzeugt, wobei die Ag<sup>+</sup>-Reduktion auf die Flüssig/Flüssig-Grenzfläche beschränkt war. Wegen der hohen Monodispersität ( $\sigma < 5\%$ ) neigten die NKs nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zu einer Anordnung in hexagonalen oder kubischen „Übergittern“. Die Effizienz dieser Vorgehensweise wurde weiter durch den Austausch von EG gegen eine wässrige Thioharnstofflösung als S-Vorstufe nachgewiesen, was zu monodispersen, kugelförmigen Ag<sub>2</sub>S-NKs führte, die sich zu geordneten Überstrukturen anordneten.<sup>[120]</sup>

Zur Herstellung von großen- und formmodulierten Au-NKs in EG/PEG bei hoher Temperatur (100–198 °C) fand eine MW-unterstützte Reaktion auf Polyolbasis mithilfe von Polymeren oder Tensiden Anwendung.<sup>[97, 103, 121–125]</sup> Dabei erwies sich die H[AuCl<sub>4</sub>]-Konzentration als entscheidend für die Steuerung von Form und Größe der NKs. Bei vergleichenden Syntheseexperimenten in Gegenwart geeigneter PVP-Mengen unter konvektivem Erhitzen im Ölbad oder unter MW-Erhitzen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (bei kontinuierlicher oder gepulster Bestrahlung) wurde bei MW-Bestrahlung stets die Bildung von polygonalen Nanoplättchen gegenüber der von kugelförmigen NKs bevorzugt.<sup>[97, 123]</sup> Zwar spielten die PVP-Moleküle unzweifelhaft eine Rolle bei der Steuerung der NK-Entwicklung, da sie mit unterschiedlicher Bindungsstärke auf den der Lösung ausgesetzten Au-Nanokristallflächen haften, doch die beobachtete Formpräferenz erwies sich als Ergebnis der MW-Bestrahlung, unabhängig von der Heizgeschwindigkeit.<sup>[97]</sup> In der Gegenwart von MCl-Additiven (M = Na, K, H) konkurrierte eine rasche, EG-getriebene Reduktion von H[AuCl<sub>4</sub>], die zu Nukleation und Wachstum von PVP-modifizierten Au-Nanokristallen führte, mit einem Ätzen, das durch die Veränderung des Redoxpotentials von [AuCl<sub>4</sub>]<sup>−</sup> proportional zur Konzentration des Cl<sup>−</sup>-Additivs bewirkt wurde.<sup>[124]</sup> Wegen der beachtlichen Abhängigkeit des oxidativen Ätzprozesses von den geometrischen NK-Merkmalen und der Kristallstruktur gelangte man zu dem Schluss, dass dieser Prozess für die stark variierenden Größen- und Formbereiche verantwortlich ist, in denen die NKs je nach MCl-Konzentration erhalten wurden.<sup>[124]</sup> Abgesehen von einer allgemeinen Erhöhung der Synthesegeschwindigkeit wurde kein besonderer Einfluss der MW-Bestrahlung genannt,<sup>[121–125]</sup> wenngleich die Mikrowellenstrahlen die [AuCl<sub>4</sub>]<sup>−</sup>/Cl<sup>−</sup>-Oxidation vermutlich beträchtlich beschleunigen.

Auch zur Synthese anderer Nanostrukturen mit Übergangsmetallen (Ag, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Ir) und Legierungen (FePt, PtRu) wurden verschiedene Ansätze unter Verwendung einer Reduktion bei erhöhter Temperatur in komplexen Tensid-/Polymer-/EG-Medien vorgestellt, die jedoch zu nur wenig größen-/formdurchstimmbaren NKs mit einer breiten Vielfalt an geometrischen Parametern und/oder einer Tendenz zu unkontrollierbarer Aggregation führten.<sup>[86, 126–134]</sup> Es wurden auch erste Versuche zur Integration dieser Vorschriften in Durchfluss-MW-Reaktorsysteme unternommen.<sup>[56]</sup>

Erwähnenswert ist hier ein Ansatz in organischer Phase zur Synthese von hydrophob umhüllten Au-Nanokristallen, die sich durch eine gute Größenmorphologie im Bereich von 4–10 nm auszeichnen ( $\sigma < 10\%$ ).<sup>[135]</sup> Hergestellt wurden die

NKs über eine rasche, zugleich Ethanol- und Amin-getriebene Reduktion von  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ , das in reversen Micellensystemen aus *n*-Heptan/Ethanol/Alkylaminen dispergiert war, wobei Ethanol als starker MW-Absorber fungierte. Die kolloidale Stabilität sowie die verschiedenen Abmessungen und Größen der Amin-stabilisierten NKs waren dabei stark von der Konzentration und der Alkylaminkettenlänge abhängig, wobei allerdings kein monotoner Trend identifiziert werden konnte.<sup>[135]</sup>

Kürzlich wurde eine breite Auswahl an einheitlich großen und geformten metallischen Nanokristallen, z. B. aus Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh, Cu, Ni und diversen Kombinationen davon, in Form von bimetalischen Legierungen mithilfe eines allgemeinen, MW-unterstützten und tensidbasierten Ansatzes hergestellt.<sup>[136,137]</sup> Das Verfahren umfasste die Kombination von geeigneten Metallsalzvorstufen mit Ölsäure (OLAC) und Oleylamin (OLAM) in genau abgemessenen Anteilen, die in manchen Fällen mit einem Lösungsmittel (DMF,  $\text{H}_2\text{O}$ ) verdünnt und anschließend mit intermittierender MW-Strahlung für eine Gesamtdauer von 30 s bis 15 min bestrahlt wurden. Dadurch wurden einheitlich große Gruppen monodisperser NKs mit so unterschiedlichen Morphologien wie Würfeln, Stäben oder facettierten Kugeln selektiv in einem Größenbereich von 5–100 nm erreicht (Abbildung 5 h,i). Es wurde festgestellt, dass die entstehenden Metallcluster die Bildung von Dioleamid aus der Reaktion der beiden Tenside katalysieren konnten, das seinerseits dann den Wachstumsprozess vorantrieb und dabei gemeinsam mit freiem OLAM als Reduktionsmittel wirkte.<sup>[137]</sup> Ein Überschuss an freiem OLAC veränderte hingegen die relativen Oberflächenenergien der NK-Kristallflächen und steuerte so deren morphologische Entwicklung.<sup>[136,137]</sup> Interessanterweise zeigten diese Metall-NKs auf nanoporösen  $\text{CeO}_2$ -Trägern eine hohe katalytische Aktivität bei der Tieftemperatur-CO-Oxidation.<sup>[136]</sup>

Es wurden auch einige relativ umweltverträgliche MW-unterstützte Synthesen mit Münzmetallen entwickelt. So wurde ein umweltverträgliches Tripeptid – Glutathion – sowohl als Reduktions- wie auch als Stabilisierungsmittel in wässrigen Medien eingesetzt, um polydisperse Ag-Nanokristalle mit unregelmäßiger Größe von 5–10 nm unter MW-Strahlung innerhalb von 30–60 s bei 34–60 °C herzustellen.<sup>[138]</sup> Bei Proben, die in intermediären Reaktionsstadien abgeschreckt wurden (wo die ursprüngliche  $\text{AgNO}_3$ -Vorstufenkonzentration noch nicht vollständig abgebaut worden war), wurden dendritische Nanostrukturen beobachtet, deren Ursprung unklar blieb (Abbildung 5 f). Eine Erhöhung der Mikrowellenleistung von 50 auf 100 W konnte die Reaktionsdauer und die NK-Größe bis zu einem gewissen Maße verringern. Entsprechende Reaktionen unter konventionellem konvektivem Erhitzen auf 60 °C bei ansonsten konstanten Bedingungen ergaben selbst nach 24 h keinerlei NK-Produkte. Diese Befunde lassen auf ein Zusammenspiel eines gewissen MW-Effekts, der die Reduktionskraft von Glutathion verstärkt, und der Wachstumsgeschwindigkeit von Ag-NKs schließen. Das Syntheseverfahren wurde auf weitere Münzmetalle, wie Pd, Pt und Au, ausgeweitet, für die größere Partikel (ca. 100 nm) erhalten wurden.<sup>[138]</sup> Ein weiterer, potenziell hochskalierbarer Ansatz der Reduktion von wässrigen  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexen mit Carboxymethylcellulose

erwies sich als Zugang zu Ag-NKs mit einer Größe von < 5 nm und enger Größenverteilung.<sup>[139]</sup>

Die rasche Synthese von Au-Nanokristallen mit ganz verschiedenen Formen wie Prismen, Würfeln und Sechsecken gelang über eine spontane, MW-unterstützte Reduktion von  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  in einer wässrigen,  $\alpha$ -D-Glucose-, Saccharose- und Maltose-haltigen Lösung.<sup>[140]</sup> Die Zucker wirkten als Reduktionsmittel, hatten dabei aber gleichzeitig eine oberflächen-schützende Wirkung gegen unkontrollierbare Aggregation und beeinflussten die Formentwicklung der NKs. Es zeigte sich, dass die MW-unterstützte Reaktion in deutlich kürzerer Zeit (30–45 s) abgeschlossen war als unter den herkömmlichen Bedingungen eines konvektiven Erhitzens. Außerdem konnte die Methode auf die Herstellung von Ag-, Pd- und Pt-NKs erweitert werden.<sup>[140]</sup>

Dielektrisches Heizen mit Mikrowellen fand auch Verwendung für die Tensid-unterstützte Hochtemperatursynthese von NK-Familien aus *fcc*-FePt- und *fcc*-FePd-Legierungen mit einem Durchmesser < 3 nm mithilfe von  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  als Eisenquelle und als Reduktionsmittel für die  $\text{Pt}^{\text{II}}$ - bzw.  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Acetylacetonat-Vorstufe.<sup>[141]</sup> Ein breiter Bereich an Reaktionstemperaturen (120–215 °C) unter Variation des Lösungsmittels (Nonadecan, Octylether) und der Tensidzusammensetzung (OLAM, OLAC oder beide) in geschlossenen Gefäßen (Druck bis zu 17 atm) wurde untersucht. Die MW-Bestrahlung ermöglichte eine rasche Herstellung ( $\leq 6$  min) von ausreichend monodispersen, stöchiometrisch kontrollierten NKs ( $\sigma = 5$ –10 %) in der ungeordneten *fcc*-Phase bei deutlich niedrigeren Temperaturen als unter Anwendung herkömmlicher Heizmethoden (150 gegenüber 330 °C). Interessanterweise führt das Tempern der anfänglich superparamagnetischen *fcc*-NKs im festen Zustand in einer reduzierenden Atmosphäre zu relativ großen *fcc*-FePt-NKs in der ferromagnetisch geordneten  $\text{L}_{10}$ -Phase, die eine starke Koerzitivkraft bei Temperaturen von nur 364 °C aufwiesen.<sup>[141]</sup>

Die oben beschriebenen MW-Methoden (oder auch modifizierte Kombinationen davon) wurden auf die Herstellung von maßgeschneiderten Metallnanokristallen (z. B. Ru, Rh, Pt und Cu) in direkt auf verschiedenen mesoporösen anorganischen oder organischen festen Trägern (z. B. Metalloxiden, Kohlenstoff) in dispergierter Form übertragen; solche Nanokristalle sind stark nachgefragte Nanokompositplattformen mit hoher katalytischer Aktivität für eine ganze Reihe von Reaktionen (z. B. die Hydrierung von Nitrobenzol oder CO-Oxidation).<sup>[142–147]</sup>

Über Beispiele für MW-Synthesen von eindimensionalen NKs wurde ebenfalls berichtet. Zum Beispiel wurde durch eine MW-unterstützte Reduktion von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in heißem 1,2-Ethandithiol bei tiefen Temperaturen (80–140 °C) mit kurzer Reaktionsdauer (10 min) eine polydisperse Mischung aus einkristallinen Ag-Nanostäben und -nanodrähten erhalten, die mit einem geringen Prozentsatz an verzwilligten Nanostrukturen kontaminiert waren.<sup>[148]</sup> Das Ersetzen von 1,2-Ethandithiol durch EG führte zu kugelförmigen NKs, was darauf schließen lässt, dass die Dithiolliganden nicht nur als Reduktionsmittel wirkten, sondern auch ein anisotropes Wachstum durch Kristallflächen-selektive Oberflächenadhäsion begünstigten.



Hochwertige Ag-Nanodrähte mit einem gleichmäßigen Durchmesser von 40–50 nm wurden unter aeroben Bedingungen durch MW-Bestrahlung von Mischungen aus  $\text{AgNO}_3$ , PVP und NaCl in EG bei 160–170 °C hergestellt (Abbildung 5g).<sup>[98]</sup> Die zugegebenen  $\text{Cl}^-$ -Anionen spielten eine Pufferrolle, indem sie die Umwandlung von  $\text{Ag}^+$  zu  $\text{Ag}^0$  störten. Tatsächlich verringerte eine vorübergehende AgCl-Bildung in der Lösung und/oder an der Oberfläche der wachsenden Metallcluster die Konzentration freier  $\text{Ag}^+$ -Ionen, was die betreffende Reduktionsreaktion kathodisch verschob. Das eindimensionale Ag-Wachstum wurde als Ergebnis einer Metallabscheidungs-/Metallauflösungsdynamik erklärt, gemäß derer ein kooperativ induziertes, oxidatives Ätzen der primären Ag-Partikel durch  $\text{Cl}^-/\text{O}_2$  an bevorzugten Stellen mit einer räumlich unselektiven Ag-Abscheidung konkurriert, was letztlich zu einer anisotropen Gitterentwicklung führt, die durch eine Kristallflächen-selektive PVP-Bindung begünstigt wird. Außerdem wurde gezeigt, dass längere MW-Bestrahlungszeiten (> 3.5 min) ein Zusammenschweißen der in EG gelösten, gereinigten Ag-Nanodrähte zu Drahtnetzwerken induzieren – ein Ergebnis, das durch konventionelles Erhitzen nicht reproduziert werden konnte.<sup>[98]</sup>

Au-Nanodrähte wurden unter MW-Erhitzen in Wasser innerhalb von 120–180 min unter Verwendung von doppelsträngigen DNA-Molekülen sowohl als Reduktionsmittel für  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  wie auch als weiche Gerüste zum Steuern des Nanodrahtwachstums synthetisiert. Die Drähte bildeten sich mit einem Durchmesser von 10–20 nm und unregelmäßigen Morphologien und zeigten einen dem reinen Metall vergleichbaren Widerstand.<sup>[149]</sup>

Impfkristall-katalysierte Ansätze wurden für verschiedene Zwecke genutzt, z.B. um eine kinetisch gehemmte homogene Nukleation eines Zielmetalls unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu umgehen, um größere NKs zu erzeugen oder um die Bildung von anisotrop geformten Nanostrukturen ausgehend von kleineren, als Redoxkatalysator wirkenden NK-Keimen zu erleichtern.<sup>[102, 108–110, 115, 142–145, 150, 151]</sup>

In einem Beispiel ermöglichte die MW-unterstützte Reduktion von  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  in Gegenwart von stabilisierenden Polyelektrolytmolekülen die Umwandlung von polydispersen, 4 nm großen, Citrat-stabilisierten Au-Impfkristallen zu nahezu monodispersen, 22 nm großen Au-NKs, die zu einer Anordnung in kettenähnlichen Aggregaten neigten.<sup>[115]</sup>

Unterschiedlich geformte Ag-Nanostrukturen wurden durch eine EG-getriebene, sequenzielle Eintopfreaktion von  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  und  $\text{AgNO}_3$  in Gegenwart von PVP unter MW-Erhitzen bei Umgebungsdruck synthetisiert.<sup>[109, 110]</sup> Vermutlich wurden in diesem System wegen begünstigender Reduktionsbedingungen anfangs winzige (< 3 nm) Pt-NKs erzeugt, die nachfolgend als bevorzugte Katalysatorkeime wirkten, auf denen eine Reduktion von  $\text{Ag}^+$ -Ionen stattfinden konnte, was mit hoher Selektivität zu einer heterogenen Ag-Abscheidung führte. Innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs der Reaktanten erwiesen sich mittlere Pt- und PVP-Konzentrationen bei zunehmend höheren  $\text{AgNO}_3$ -Beladungen als günstig für eine Bildung von Nanostäben und Nanodrähten (40–60 nm  $\times$  0.1–3  $\mu\text{m}$ ) in beträchtlichen Ausbeuten aus mehrfach verzwilligten, dekaedrischen Ag-NKs, die in den frühen Reaktionsstadien erreicht wurden. Dagegen

begünstigten ein höherer PVP-Gehalt und eine vergleichsweise geringe  $\text{AgNO}_3$ -Versorgung stärker isotrope, würfelförmige NKs, auch wenn diese mit anderen polyedrischen Formen koexistieren. Die zeitliche Entwicklung der NKs und der Nachweis von blattähnlichen Ag-Intermediaten deutete darauf hin, dass die Pt-Impfkristalle und die komplexierende Wirkung der PVP-Liganden auf die  $\text{Ag}^+$ -Ionen das Nukleationsstadium bei rascher MW-Erhitzung steuerten, während das anisotrope Wachstum durch das empfindliche Wechselspiel der oberflächenselektiven Adhäsion von PVP-Molekülen und einer ausreichenden Versorgung mit der  $\text{Ag}^+$ -Vorstufe begünstigt wurde.<sup>[109, 110]</sup>

Basierend auf Kontrollexperimenten ohne  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , die nur zu facettierten, kugelförmigen Partikeln führten, konnten die Autoren letztlich zwei konkurrierende Wachstumswege ausmachen: Einen Pt-unabhängigen Weg, bei dem PVP die homogene Nukleation von Ag, gefolgt von der isotropen Entwicklung der primär gebildeten Keime unterstützt; und einen Pt-katalysierten Weg, bei dem die anfängliche In-situ-Erzeugung von Pt-Kristallkeimen eine heterogene Nukleation von Ag auslöst, was zu Mischungen aus verschiedenen großen, flachen Platten mit dreieckigem oder sechseckigem Profil, Kuboktaedern oder mehrfach verzwilligten Nanokristallen führt, die sich weiter zu bipyramidal geformten oder eindimensionalen Nanostäben/-drähten entwickeln können.<sup>[150]</sup> Die Formmodulierung ist wahrscheinlich eine Folge von kinetisch kontrollierten Prozessen, z.B. den relativen Geschwindigkeiten der  $\text{Ag}^+$ -Ionendiffusion zu den verfügbaren Kristallflächen auf den Pt-Kristallkeimen und der Geschwindigkeit des  $\text{Ag}^0$ -Wachstums ausgehend von solchen Stellen.<sup>[97]</sup> Detailliertere, zeitabhängige Untersuchungen zur Bildung von Ag-Nanostäben/-drähten zeigten, das zusätzliche, kleine Ag-Kugeln auf den voll ausgewachsenen Drähten/Stäben gebildet werden konnten, wenn die MW-Bestrahlungsdauer verlängert wurde. Dieser Effekt wurde vermutlich durch das lokale Erhitzen der betroffenen metallischen Oberflächen begünstigt.

Alternativ eröffnete die Anwendung einer zweistufigen Impfkristallsequenz den Zugang zu verschiedenen Familien von gestreckten Ag-Nanokristallen mit zunehmend größerer Dicke und hohem Seitenverhältnis sowie zu gekrümmten Nanostrukturen, die aus der selektiven, kristallorientierten Ende-an-Ende-Verknüpfung von kürzeren Nanostäben resultierten.<sup>[150]</sup> Versuche zur Herstellung von Ag-Nanostäben über eine Au-Kristallkeim-unterstützte  $\text{AgNO}_3$ -Reduktion in wässrigen Natriumcitrat ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ )-Lösungen waren weniger erfolgreich.<sup>[100, 102]</sup>

Polydisperse Ni-Nanokristalle in einem Größenbereich von 30–100 nm wurden unter MW-Bestrahlung von  $\text{Ni}^{II}$ -Acetat in binären, mit EG verdünnten Mischungen aus PVP und Dodecylamin (DDA)-Liganden bei 195 °C hergestellt,<sup>[151]</sup> es wurden allerdings auch komplexere Tensidkombinationen genutzt.<sup>[127]</sup> Es wurden kleinere Mengen  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  zugegeben, was eine frühere Nukleation von winzigen Pt-Clustern garantierte, die als Katalysatorsubstrate für eine heterogene Abscheidung und Wachstum von Ni bei der EG-getriebenen Reduktion der relevanten Vorstufe wirkten.<sup>[151]</sup> Dabei wurde nachgewiesen, dass die Morphologie der Ni-NKs von der DDA-Konzentration abhing, während die NK-Größe und

-Größenverteilung durch das Molverhältnis von Vorstufe zu DDA zu PVP moduliert wurden. Der MW-unterstützte Polyolprozess verlief viel schneller als die konvektiv geheizte Reaktion (45 min gegenüber 2–17 h).<sup>[151]</sup>

Leider findet sich in sämtlichen genannten Berichten kein direkter Beleg für den Einbau der fremden Pt- oder Au-Kristallkeime in die fertigen Metallnanostrukturen.<sup>[100, 102, 109, 110, 150, 151]</sup>

### 3.1.2. Kern-Schale-Hybridnanokristalle

Zur Entwicklung bimettallischer Kern-Schale-Hybridnanokristalle aus unterscheidbaren Kern- und Schalendomänen wurde das Impfkristall-induzierte Wachstum gewählt. Je nach Reaktionssystem wurden die ursprünglichen Kernkeime entweder in situ in der gleichen Reaktionsmischung während der frühen Synthesestadien erzeugt oder in einem unabhängigen Schritt hergestellt und anschließend in die Wachstumsgebung für die Schale gegeben.

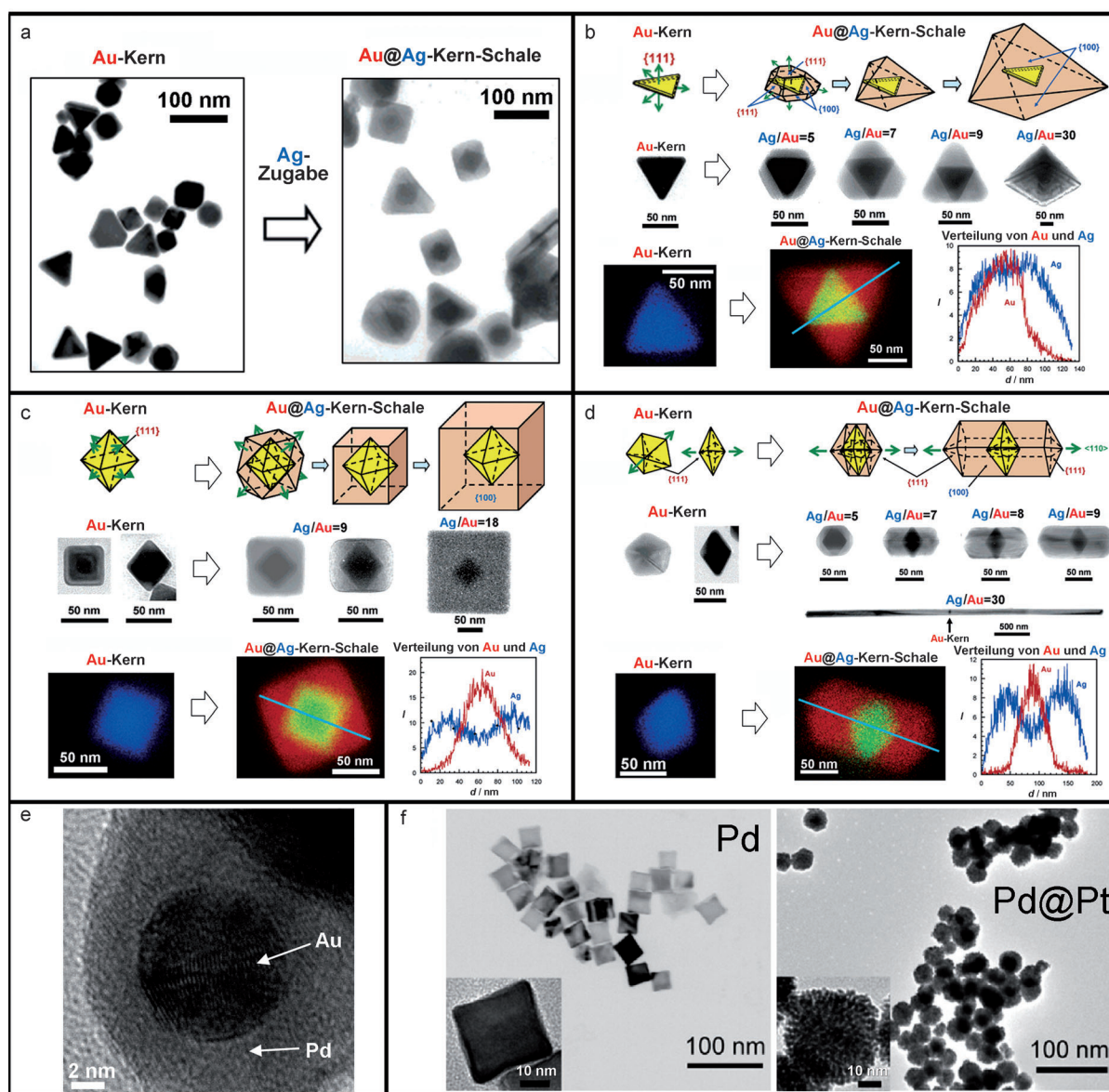
Die Entwicklung von Au@Ag-Kern-Schale-HNKs von bestimmter Form wurde in einem zweistufigen Eintopfprozess erreicht.<sup>[152, 153]</sup> Zunächst führte eine PVP-unterstützte  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ -Reduktion in EG unter MW-Bestrahlung zu einer Mischung aus einkristallinen dreieckigen, quadratischen, rhombischen und pentagonalen Au-NKs mit Kristallflächen von geringer Energie; anschließend wurde  $\text{AgNO}_3$  zu der die Keime enthaltenden Mischung gegeben, um ein epitaktisches Wachstum einer Ag-Schale zu stützen. Je nach dem ursprünglichen  $\text{Ag}^+/\text{Au}^{3+}$ -Molverhältnis konnte eine ganze Reihe von Kern-Schale-HNKs hergestellt werden (Abbildung 6a–d).<sup>[152]</sup> So erzeugte bei  $\text{Ag}^+/\text{Au}^{3+}$ -Molverhältnissen < 5:1 das Überwachsen von dreieckigen, verzwilligten Au-Platten mit Ag trionierte trigonal-bipyramidale HNKs (50–100 nm), während bei einem  $\text{Ag}^+/\text{Au}^{3+}$ -Verhältnis von annähernd 30:1 dickere trigonal-bipyramidale HNKs (200–300 nm) gebildet wurden. Dagegen erzeugte die Ag-Abscheidung auf oktaedrischen Au-Keimen HNKs mit einem würfelförmigen Habitus, die mit zunehmender  $\text{Ag}^+$ -Konzentration immer größer wurden (bis zu etwa 200 nm). Schließlich ergaben sich beim Umhüllen von mehrfach verzwilligten dekaedrischen Au-Keimen mit fünfeckigem Querschnitt mit einer Ag-Schale bei geringen  $\text{Ag}^+/\text{Au}^{3+}$ -Molverhältnissen annähernd kugelförmige HNKs, die bei höherer  $\text{Ag}^+$ -Zufuhr in Nanostäbe (ca.  $50 \times 100$  nm) und fünfeckige Drähte (bis zu  $4 \mu\text{m}$  Länge) umgewandelt wurden.

Detaillierten TEM-Analysen zufolge waren die beobachteten morphologischen Veränderungen eindeutig einer selektiven PVP-Adsorption auf verschiedenen kristallographischen, gegenüber der EG-Lösungsumgebung exponierten Flächen zuzuschreiben. Einen weiteren Beleg für diesen Mechanismus lieferte die Manipulation der Bedingungen der Ag-Schalenbildung. In einem Lösungsmittel-modifizierten Verfahren<sup>[153]</sup> wurden formkontrollierte Au-Keime, die in einem unabhängigen MW-unterstützten Schritt hergestellt worden waren, in eine DMF-Lösung injiziert, die  $\text{AgNO}_3$  und PVP in geeigneten Anteilen enthielt, und unter Erhitzen auf  $140^\circ\text{C}$  mit einem herkömmlichen Ölbad verarbeitet. Im Unterschied zu den Produkten der MW-bestrahlten EG-Umgebung zeigten die resultierenden Au@Ag-Kern-

Schale-HNKs Ag-Schalen, die in ihrer Form dem zugrunde liegenden Au-Kern entsprachen.<sup>[153]</sup> In einem weiteren Versuch<sup>[154]</sup> wurde der Abscheidungsschritt der Ag-Schale durch ein genaues Einstellen des Gehalts an zusätzlichen  $\text{Cl}^-$ -Anionen gesteuert, was zu  $\text{AgCl}$  führte und so, wie bei der morphologischen Selektion von Au-NKs, die Konzentration an freien  $\text{Ag}^+$ -Ionen herabsetzte und ein flächenselektives oxidatives Ätzen der Schale durch  $[\text{AuCl}_4]^-$ -Spezies begünstigte.<sup>[124]</sup> Dieser Mechanismus führte zu polydispersen Au@Ag-Kern-Schale-HNKs mit durchstimmbaren Schalenformen.

Weitere Versuche zur MW-unterstützten Synthese von Kern-Schale-Hybridnanokristallen beruhen auf einstufigen Eintopfreaktionen, die eine zeitlich getrennte Bildung der Kern- und Schalenmaterialien ermöglichen. Eine solche selbstregulierte Dynamik entsteht im Wesentlichen aus der beträchtlichen Differenz zwischen den Aktivierungsenergien, die überwunden werden müssen, um eine homogene Nukleation der jeweiligen Materialien zu erreichen. Ein solcher Mechanismus war an der Erzeugung von Au@Pd-HNKs beteiligt, die aus kugelförmigen, 9 nm großen Au-Kern-NKs mit einer 3 nm dicken Pd-Schale bestehen<sup>[155]</sup> (Abbildung 6e). Diese Heterostrukturen resultierten aus der sequenziellen, EG-getriebenen Reduktion von  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ - und  $\text{PdCl}_2$ -Vorstufen, was zu einer einleitenden, selektiven, homogenen Nukleation von Au-Keimen führte, auf denen eine ansonsten kinetisch gehinderte Pd-Bildung über heterogenes Wachstum auftrat. Eine ähnliche Dynamik war an der Bildung von kugel- oder würfelförmigen Pd@Pt-HNKs mit poröser, aus winzigen Pt-Domänen bestehender Schale durch eine Ascorbinsäure-getriebene, sequenzielle Reduktion von  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  in wässrigen CTAB-Lösungen unter Rückfluss beteiligt (Abbildung 6f).<sup>[156]</sup> In diesem Fall wurden Diwasserstoff-Adsorptionsmessungen für einen indirekten Nachweis der Kern-Schale-Geometrie verwendet. Eine geeignete Einstellung der Heterostrukturzusammensetzung erwies sich als effizientes Hilfsmittel zum Maßschneiden des elektrokatalytischen Verhaltens der HNKs.<sup>[156]</sup>

Ein weiteres interessantes Beispiel betrifft gleichmäßige, 12 nm große Cu@Ni-Hybridnanokristalle, die bei der zehnmütigen MW-Bestrahlung von OLAM-modifizierten und zusätzlich gemeinsam in 1-Octanol gelösten Nickel(II)- und Kupfer(II)-Formiat-Komplexen bei  $190^\circ\text{C}$  entstanden. Dabei wurden der Unterschied in den intermolekularen Reduktionspotentialen OLAM-modifizierter Nickel(II)- und Kupfer(II)-Formiat-Komplexe sowie die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit dieser Potentiale genutzt, was zunächst bei Temperaturen unterhalb  $160^\circ\text{C}$  in der Lösung Cu-Kernkeime entstehen ließ, auf denen anschließend, bei längerem Erhitzen auf  $190^\circ\text{C}$ , die Ni-Schale auskeimte und sich entwickelte. Die schnelle HNK-Bildung unter MW-Bestrahlung minimierte Atominterdiffusion und führte letztlich zu einer dünnen Grenzschichtregion mit einer gemischten Cu/Ni-Zusammensetzung zwischen dem Kern- und dem Schalenabschnitt und nicht zu einer vollständigen Umwandlung der Cu@Ni-Kern-Schale-Heterostrukturen zu den entsprechenden, vollständig legierten CuNi-NKs. Unter Umgebungsbedingungen zeigten die Cu@Ni-HNKs bei tiefen Temperaturen ferromagnetisches Verhalten mit asymmetrischen Hystere-



**Abbildung 6.** Beispiele für das Wachstum von bimetallic HNKs unter MW-Bestrahlung: a) TEM-Aufnahmen der Umwandlung einer Probe von Au-Nanokristallkeimen mit polydispersen Formen in die entsprechenden Au@Ag-Kern-Schale-HNKs mit verschiedenen Morphologien, hergestellt nach Lit. [152]. b)–e) Detaillierte Formentwicklung von dreieckigen, plättchenartigen, oktaedrischen und dodekaedrischen Au-Keimen, die Au@Ag-Kern-Schale-HNKs mit trunkt-bipyramidalen, würfelförmigen oder stäbchenartigen Schalenformen, die denen in (a) entsprechen. Die Entwicklung wird durch eine mechanistische Skizze (oberer Teil), relevante TEM-Aufnahmen von einzelnen Partikeln in Abhängigkeit vom Molverhältnis Au/Ag in der Synthese (mittlerer Teil) und repräsentative, durch energiedispersive Röntgenspektroskopie in einem TEM-Mikroskop erhaltene Ag-Au-Zusammensetzungs-karten von einzelnen Keimen und HNKs veranschaulicht. e) Hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines einzelnen, kugelförmigen Au@Pd-Kern-Schale-HNKs, hergestellt nach Lit. [155]. f) TEM-Aufnahmen von würfelförmigen Pd-Nanopartikeln (links) und anschließend Pt-dekorierten, würfelförmigen Pd-Nanopartikeln (rechts), adaptiert aus Lit. [156].

sezyklen, als Zeichen für eine magnetische Austauschkopplung zwischen der Ni-Schale und ihrer oberflächenpassivierenden Schicht aus antiferromagnetischem NiO, die bei Kontakt mit Luft entsteht.<sup>[157]</sup>

Zu guter Letzt wurde kürzlich eine einfache Mikrowellentechnik zur Herstellung von monodispersen Ag@SiO<sub>2</sub>-Hybridnanokristallen mit einer zwischen 10 und 80 nm einstellbaren SiO<sub>2</sub>-Schalendicke entwickelt.<sup>[158]</sup> Anders als im Fall der üblichen SiO<sub>2</sub>-Beschichtungsverfahren auf Basis der Stöber-Methode,<sup>[15,36]</sup> bei denen typischerweise eine Vorab-

aktivierung der Kernkeime für eine Silanisierung mit einem Silankupplungsagens und lange Hydrolysezeiten (4–24 h) erforderlich sind, wurden in diesem Fall Ag@SiO<sub>2</sub>-HNKs effizient durch eine nur zweiminütige MW-Bestrahlung einer in Wasser/Alkohol-Medien gelösten Mischung aus kolloidalen Ag-Keimen und der Tetraethoxysilan(TEOS)-Vorstufe in Gegenwart von Dimethylamin als Katalysator bei 50 °C hergestellt. Die Dicke der SiO<sub>2</sub>-Schale, die weiteren chemischen Funktionalisierungen mit Amino- oder Carboxygruppen zu-



gänglich war, konnte bequem durch einfaches Verändern der TEOS-Konzentration gesteuert werden.<sup>[158]</sup>

### 3.2. Übergangsmetalloxide

Nanostrukturierte Übergangsmetalloxide sind eine recht große Kategorie wertvoller Materialien für viele technische Gebiete.<sup>[11,159]</sup> Im nanoskaligen Bereich treten systematisch je nach Größe und Form ungewöhnliche Effekte auf, z.B. oberflächen- oder spannungsinduzierte Gitterverzerrungen oder Veränderungen der Struktur aufgrund von Zusammensetzungs- und Ladungsverteilungsvariationen, was letztlich das optoelektronische Verhalten und die katalytischen Eigenschaften beeinflusst. Die Eigenschaften von Oxidnanomaterialien decken annähernd alle Aspekte der Materialwissenschaften und Festkörperphysik ab und finden in einer ganzen Reihe von Bereichen Anwendung, z.B. bei der Umweltreinigung, der Treibstoff- oder Keramikherstellung, der Energiespeicherung und -umwandlung, der Sensortechnik, der Katalyse und der Biomedizin.<sup>[11,159]</sup>

Die strengen Anforderungen an oxidische Nanokristalle in Hinblick auf die Steuerbarkeit der Struktur, Abmessungen und Zusammensetzung für die Praxis führten zur Entwicklung einer ganzen Reihe von nasschemischen Präparationsansätzen. Große Aufmerksamkeit fand hierbei die Anwen-

dung der dielektrischen Aktivierung durch Mikrowellen anstelle des herkömmlichen Erhitzens, um verkürzte Kristallisations- und Wachstumszeiten sowie eine verbesserte Produktselektivität und -ausbeute zu erzielen.<sup>[11,46,160]</sup> In diesem Abschnitt geben wir einen Überblick über das MW-unterstützte Wachstum von Übergangsmetalloxid-NKs, die zu den wesentlichen Unterklassen der binären oder Multimetall-basierten Verbindungen gehören. In den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 stellen wir eine Auswahl von Arbeiten zu NKs vor, die mithilfe hydrothormaler Verfahren hergestellt wurden, unterstützt durch als Reaktivitätsmoderatoren wie auch als Partikelstabilisatoren wirkende Lösungsmittelmoleküle oder Templatadditive (z.B. organische Moleküle und/oder Tenside). Außerdem besprechen wir kurz eine erste Verwendung ionischer Flüssigkeiten als stark Mikrowellen absorbierende Medien. Die relevanten Reaktionsbedingungen, Angaben zur Produktqualität und NK-Bildungsmechanismen (soweit eindeutig nachgewiesen oder diskutiert) für die einzelnen Materialfamilien sind in den Tabellen 3–5 zusammengefasst. Ausgewählte TEM-Abbildungen der so hergestellten NKs finden sich in Abbildung 7.

#### 3.2.1. Lösungsmittel-unterstützte hydrolytische Synthese

Ein Blick auf die bekannten Beispiele lässt darauf schließen, dass die Hydrothermalmethode der häufigste

**Tabelle 3:** Synthese von binären Übergangsmetalloxid-NKs unter dielektrischem Erhitzen mit MW. Die Tabelle gibt die wichtigsten experimentellen Bedingungen, die beteiligten Mechanismen und die wichtigsten Merkmale zu Größe und Morphologie der resultierenden Nanostrukturen sowie die wachstumssteuernden Faktoren an.<sup>[a]</sup>

Metalloxid	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmechanismus <sup>[b]</sup>	relevante NK-Merkmale (Morphologie, Größenbereich, Größenstreuung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
MgO	Mg(OAc) <sub>2</sub>	thermische	H <sub>2</sub> O	Polymer-unterstütztes	amorphes Pulver; 3.2-nm-Partikel nach Tempern	30 min	[163]
NiO	Ni(Oac) <sub>2</sub>	Zersetzung	EtOAc, PVP	Wachstum (Kristallisation erfordert Kalzinierung bei 800–1200°C)			
ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub>						
ZrO <sub>2</sub>	Zr(iPrO) <sub>4</sub>						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(OAc) <sub>3</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OBu) <sub>3</sub>						
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	alkalische	H <sub>2</sub> O	Polymer-unterstütztes	Stäbe (2×30 µm)	6 min	[206]
		Hydrolyse	PVP, NaOH	Wachstum		Rückfluss	
CeO <sub>2</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O Harnstoff	Ligand-unterstütztes Wachstum Selbstorganisation	14-nm-Kugeln, zusammenlagert zu Hohlkugeln (Bereich 260 nm)	> 30 min 170°C	[207]
CeO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> CeCl <sub>3</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NH <sub>3</sub> , NaOH, Harnstoff, EDA oder FA	Ionen-unterstütztes Wachstum	Kugeln, 1.5–20 nm Stäbe 7.5×30 nm	> 60 min 160°C	[208]
CeO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O PEG, NaAc	Polyol-unterstütztes Wachstum	Kugeln Dschn. 2 nm	10 min 30-s-MW-Zyklen (9 s an/ 21 s aus)	[209]
CeO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O PEG, HMT	Polyol-unterstütztes Wachstum	Kugeln 2–3 nm	10 min 30-s-MW-Zyklen (9 s an/ 21 s aus) 100°C 1 atm	[210]



Tabelle 3: (Fortsetzung)

Metalloxid	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmechanismus <sup>[b]</sup>	relevante NK-Merkmale (Morphologie, Größenbereich, Größenstreuung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
CeO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NaOH	Copräzipitation	Kugeln (5.1±0.1) nm	5–240 min 194 °C 3–14 atm	[211]
Cd(OH) <sub>2</sub>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NH <sub>3</sub>	orientierte Aggregation	Nanodrähte 5–30 nm × 0.3 µm	5 min	[212]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O Harnstoff	Ligand-unterstützt	Nanokristalle ohne ungewöhnliche Formen	15 min	[213]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CoCl <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O Harnstoff	Ligand-unterstütztes Wachstum (Kristallisation erfordert Tempern bei 300 °C)	Nanodrähte 80 nm × 2 µm	6 h 110 °C	[164]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O EG, Harnstoff	Ligand-unterstütztes Wachstum	blütenähnlich angeordnete Flocken 2–3 µm	15–90 min 85 °C	[214]
CuO	Cu(OAc) <sub>2</sub>	EtOH- und NaOH-getriebene CuO-Bildung	EtOH NaOH, PEG	Ligand-unterstütztes Wachstum	Kugeln Mittel 4 nm	10 min 30-s-MW-Zyklen (6 s an/ 24 s aus) Rückfluss	[215]
CuO	CuCl <sub>2</sub>	Hydrolyse	[omim][TFA], NaOH	Ionen-unterstütztes Wachstum	blütenähnliche oder blattähnliche NKs	10 min 80 °C	[201]
CuO	CuCl <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> OH	orientierte Verknüpfung	igelähnliche Struktur	15 min 100 °C	[216]
CuO Cu <sub>2</sub> O Cu	Cu(OAc) <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O EG	Ligand-unterstütztes Wachstum	Whiskers: 80 nm × 10 nm Würfel: 50 nm; Kugeln: 100–120 nm	15 min 100–197 °C	[217]
Cu <sub>2</sub> O	Cu(OAc) <sub>2</sub>	Glucose-getriebene Reduktion	H <sub>2</sub> O/Glucose	Ostwald-Reifung	Ellipsoide ca. 300 nm	30 min 70 °C	[218]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	pH-gesteuerte Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Ionen-unterstützte, orientierte Verknüpfung	Nanoringe Außendurchmesser 100 nm Würfel, Spindeln	25 min (220±1) °C	[219, 220]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	In-situ-H <sub>2</sub> O-Erzeugung über eine Veresterungsreaktion, erzwungene Hydrolyse	EtOH AcOH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Kugeln 14.7–40 nm polydispers und agglomeriert	1–150 min 150 °C > 1 atm	[175]
CoO MnO ZnO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> BaTiO <sub>3</sub>	Benzylalkohol Co(OAc) <sub>2</sub> Mn(OAc) <sub>2</sub> Mn(acac) <sub>2</sub> Zn(OAc) <sub>2</sub> Zn(acac) <sub>2</sub> Fe(OAc) <sub>2</sub> Fe(acac) <sub>3</sub> Ba <sub>2</sub> Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Alkohololyse und Estereliminierung	Benzylalkohol	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	kugelförmig 4–9 nm polydispers und agglomeriert	30 s–3 min 200 °C > 1 atm	[187, 188]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	pH-gesteuerte Hydrolyse	H <sub>2</sub> O HCl	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Kugeln 31–66 nm	2–8 h 100–160 °C	[221]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	pH-gesteuerte Hydrolyse	PAM	Ligand-unterstütztes Wachstum	Kugeln 400–800 nm	20 min Rückfluss	[222]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	pH-gesteuerte Hydrolyse	Harnstoff PEG	Polymer-unterstützte, orientierte Verknüpfung	Ellipsoide 100 × 200 nm	10 min 100 °C	[223]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	pH-gesteuerte Hydrolyse	PEG Harnstoff	Polyol-unterstütztes Wachstum	amorphe 3–5-nm Partikel	10 min 30-s-MW-Zyklen (15 s an/15 s aus)	[224]

**Tabelle 3:** (Fortsetzung)

Metalloxid	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmechanismus <sup>[b]</sup>	relevante NK-Merkmale (Morphologie, Größenbereich, Größenstreuung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Hydrolyse	PVP $\text{BaCl}_2$	Polymer-unterstütztes Wachstum	Oktaeder 300 nm	24 h 200 °C	[225]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeCl}_3$	Hydrolyse (in situ erzeugtes $\text{H}_2\text{O}$ )	EtOH AcOH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	< 20 nm	15 min 150 °C	[175]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Hydrolyse	$\text{H}_2\text{O}$	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	rhombisch geformt 18–38 nm	0.5–48 h 100–120 °C	[226]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$	Hydrolyse	$\text{H}_2\text{O}$	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	schneeflockenartige, kieferrähnliche Anordnungen 2–4.5 $\mu\text{m}$ polydispers	0.5–3 h 120–220 °C > 1 atm	[169, 227]
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{MoO}_2$ $\text{CoO}$ $\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	Hydrolyse	$\text{H}_2\text{O}$	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	oktaedrische, kugelförmige, stäbchenartige, kieferrähnliche, schneeflockenartige Anordnungen 1–5 $\mu\text{m}$ polydispers	3 h 180 °C > 1 atm	[168]
$\text{MeFe}_2\text{O}_4$ (Me=Ni, Co, Mn)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	Hydrolyse	$\text{H}_2\text{O}$ /Toluol OLAC	Lösungsmittel-/Tensid-unterstütztes Wachstum	Tensid-getriebener Phasentransfer 4–9 nm $\sigma = 10\text{--}30\%$	1 h 160 °C > 1 atm	[170]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{FeSO}_4$	alkalische Hydrolyse	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{OH}$	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Aggregate aus $\approx 35\text{-nm}$ -Partikeln	8 min 80 °C	[228]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{FeSO}_4$	Hydrolyse	$\text{H}_2\text{O}$ PEG	Polyol-unterstütztes anisotropes Wachstum	Drähte 30–50 nm $\times$ 1 $\mu\text{m}$	15 min 180 °C > 1 atm	[181, 182]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{FeCl}_3$	Alkoholyse	EG NaOAc P123-Copolymer NaBDS	Polyol- oder Tensid-unterstütztes Wachstum über orientierte Verknüpfung	aus < 20-nm-NKs bestehende Cluster 100 nm–5 $\mu\text{m}$ $\sigma = 20\text{--}30\%$	15–60 min 160–210 °C > 1 atm	[192, 193]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	nichthydrolytische Kondensation	Phenylether OLAC 1,2-Hexadecandiol [bmim][BF <sub>4</sub> ]	Tensid-unterstütztes Wachstum	Kugeln 6 nm $\sigma = 30\%$	5–10 min 250 °C	[198]
$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{InCl}_3$	alkalische Hydrolyse	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{NH}_4\text{OH}$ -unterstützt ( $\text{In}(\text{OH})_3$ wird nach Kalzinierung bei 700 °C in $\text{In}_2\text{O}_3$ umgewandelt)	Sechsecke 22 nm $\sigma = 10\%$	60 min MW-Zyklen (12 s an/7 s aus) Rückfluss	[165]
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{Mn}(\text{OAc})_2$	alkalische Hydrolyse	$\text{H}_2\text{O}$ HMT	Ostwald-Reifung	Würfel Rhombodren 15–40 nm	10–60 min 80 °C	[229]
$\text{MnO}_2$	$\text{KMnO}_4$	Hydrolyse	$\text{H}_2\text{O}$ OLAC	beschränktes Wachstum in Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen Ostwald-Reifung	Nanodrähte/-bänder polydispers	8 min Rückfluss	[230]
$\text{MnO}$	$\text{Mn}(\text{OAc})_2$ $\text{Mn}(\text{acac})_2$	Alkoholyse	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	Lösungsmittel-unterstützte Estereliminierung	würfelähnlich 30–50 nm	0.5–3 min 200 °C	[187]
$\text{PdO}$	$\text{H}_2\text{PdCl}_4$	pH-gesteuerte Hydrolyse	$\text{H}_2\text{O}$ PVP, NaOH NaOAc, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$	Polymer-unterstütztes Wachstum	Kugeln 1.8–3.2 nm $\sigma = 25\%$	8 min Rückfluss	[231]
$\text{PtO}_2$	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	pH-gesteuerte Hydrolyse	$\text{H}_2\text{O}$ PVP, NaOH, NaOAc	Polymer-unterstütztes Wachstum	Kugeln Dschn. 1.68 nm	10 min Rückfluss	[232]
$\text{SnO}$	$\text{SnCl}_2$	pH-gesteuerte Hydrolyse	$\text{H}_2\text{O}$ HCl, $\text{NH}_3$	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	kristalline Pulver	10–15 min Rückfluss	[233]

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Metalloxid	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmechanismus <sup>[b]</sup>	relevante NK-Merkmale (Morphologie, Größenbereich, Größenstreuung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O Harnstoff	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Kugeln 3 nm polydispers	15 min Rückfluss	[166]
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>	saure Hydrolyse	H <sub>2</sub> O HCl	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Dschn. 5 nm	1–2 min 180 °C 0.9 MPa	[234]
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>	pH-gesteuerte Hydrolyse	H <sub>2</sub> O HCl, NH <sub>4</sub> OH oder Harnstoff	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Dschn. 3 nm	0.5–4 h 100–200 °C	[235]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OBu) <sub>4</sub> TiCl <sub>4</sub>	Hydrolyse	Toluol Poly(ethylenoxid)- Blockcopolymer Poly(ethylenoxid) HCl, NH <sub>4</sub> OH	auf Polymermicellen beschränktes Wachstum (Kristallisation erfordert Tempern bei 400 °C)	Kugeln 5 nm $\sigma = 5\%$ Stäbe 30–50 nm × 0.5–1 µm	5 min–8 h 25–80 °C 1 atm	[179, 236]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OBu) <sub>4</sub> Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Hydrolyse Glycolyse	H <sub>2</sub> O, EtOH, iPrOH, BuOH, 1,5-Pentandiol oder 1,6-Hexandiol EG oder TEG	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum, (Kristallisation erfordert Kalzinierung bei 500– 900 °C)	kugelförmige Aggregate ca. 200 nm 4.5–10 nm Anatas/Rutilstäbe 0.4 × 5 µm	2–30 min 240–285 °C	[237– 239]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O	MW-induzierte Rekristallisation von vorher hergestellten kolloidalen TiO <sub>2</sub> -Lösungen	3–5 nm	5–10 min 121–145 °C 2–4 atm	[240]
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Aggregate 150 nm polydispers	5–15 min 100 °C	[241]
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Hydrolyse	HCl	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Aggregate 70 nm polydispers	30 s 0.4 MPa	[242]
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Hydrolyse	HCl	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	< 100 nm	5–120 min 100–160 °C	[167]
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Aggregate 800 nm polydispers	30–120 min 120–180 °C	[243]
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>	pH-abhängige Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NH <sub>3</sub> oder NaCl oder NH <sub>4</sub> Cl	Ionen-unterstütztes Wachstum	Würfel: 25 nm Stäbe: 4 × 17 nm Kugeln: 8 nm	20–60 min	[244]
TiO <sub>2</sub>	TiOCl <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Kugeln (10 nm), Stäbe (10 × 100 nm)	5–60 min 195 °C	[245]
TiO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Kugeln 20–200 nm	10–60 min 70 °C	[246]
TiO <sub>2</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	thermische Zersetzung	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum MW-getriebene Kristallisation von amorphen Hydroxidpartikelvorstufen	trunkierte Würfel 8–10 nm	40 min 1 atm	[196]
TiO <sub>2</sub>	TiF <sub>4</sub>	erzwungene Hydrolyse	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum MW-getriebene Kristallisation	Blätter 2 µm × 2 µm	90 min 210 °C > 1 atm	[197]
WO <sub>3</sub>	WCl <sub>6</sub>	Alkoholyse	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Aggregate aus 5–30-nm-Partikeln	5–15 min 210 °C	[247]
WO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl	Ionen-unterstütztes anisotropes Wachstum	Nanodrähte 20–30 nm × 1 µm	20 min–3 h 150 °C > 1 atm	[176]
ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub>	Alkoholyse Dehydratisierung/ Estereliminierung	EG	Polymer-unterstützte, orientierte Verknüpfung sequenzielles Impfen	Cluster aus < 8-nm-NKs 50–275 nm	1–5-min-Schritte 120–180 °C 1 atm	[190]

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Metalloxid	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmechanismus <sup>[b]</sup>	relevante NK-Merkmale (Morphologie, Größenbereich, Größenstreuung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
ZnO	Zinkoximat Zn(acac) <sub>2</sub>	Alkoholyse	ROC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH (R=CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , <i>n</i> -CH <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	Lösungsmittel-unterstützte, orientierte Verknüpfung	Cluster aus 10–30-nm-NKs 50–180 nm	4 min > 1 atm	[191]
ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub> Zn(acac) <sub>2</sub>	Alkoholyse Estereliminierung	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Aggregate aus 20–30-nm-Partikeln	0.5–3 min 200 °C	[187]
ZnO	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O HMT	orientierte Verknüpfung	Stäbe: 100 nm × 1 µm Bipoden, Tripoden, Multipoden	2–30 min 90 °C	[248]
ZnO	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn(OAc) <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O HMT HMT + EDA, HMT + TEC, NH <sub>4</sub> OH oder NH <sub>4</sub> OH + TKC	Ligand-unterstütztes Wachstum	Stäbe, Nadeln, Sterne, Platten oder Bälle Bereich 0.4–5 µm	15 min 90 °C	[249]
ZnO	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	NaOH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Stäbe Bereich 1 µm	120 min 192 °C	[250]
ZnO	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Zn(OAc) <sub>2</sub> ZnSO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub>	pH-abhängige Hydrolyse	H <sub>2</sub> O Harnstoff	Ionen-unterstütztes Wachstum	Nadeln 11 µm σ = 20–30 %	> 15 min	[251, 252]
ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Stäbe Durchm. 25–7 nm Länge 0.5–1.5 µm	10 min	[253]
ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> OH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Hanteln 2 × 5 µm	5–10 min	[254]
ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O EG	Polymer-unterstütztes, Impfkristall-induziertes Wachstum	zu mikrometergroßen Bündeln, Kugeln oder Blüten gepackte Stäbe	verschiedene MW-Zyklenmoden 60–90 min	[255]
ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NaOH, PEG, EtOH	Polymer-unterstütztes Wachstum	Stäbe mit 50–250 nm Durchm. × 70–300 nm Länge	30 min 140 °C	[256]
ZrO <sub>2</sub>	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NaOH, PVA	Polymer-unterstütztes Wachstum	Aggregate aus 2-nm-Partikeln	6 min MW-Zyklen (10 s an/20 s aus) 320 °C	[257]
ZrO <sub>2</sub>	ZrOCl	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NaOH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Kugeln 10–20 nm	120 min 194 °C 14 atm	[258]
ZrO <sub>2</sub>	Zr(OiPr) <sub>4</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O/EtOH Capronsäure	Ligand-unterstütztes Wachstum	Kugeln 100 nm	50– 100 mL min <sup>-1</sup> 60 °C 15 atm	[184]

[a] Abkürzungen: EDA = Ethylendiamin; ODA = *n*-Octadecylamin; FA = Formamid; HMT = Hexamethylentetramin; OAc = Acetat, AcOH = Essigsäure; EtOH = Ethanol; *i*PrOH = 2-Propanol; BuOH = 1-Butanol; acac = Acetylacetonat; [omim]TFA = 1-Octyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat; EG = Ethylenglycol; TEG = Triethylenglycol; PEG = Polyethylenglycol; PAM = Polyacrylamid; PVP = Polyvinylpyrrolidon; TEC = Triethylcitrat; TKC = Trikaliumcitrat-Monohydrat; PVA = Poly(vinylalkohol); MPA = Mercaptopropionsäure.

Ansatz zur Generierung von Oxiden in flüssigen Medien in verschlossenen Hochdruckgefäßen ist. Im Allgemeinen läuft der Mechanismus wie folgt ab: Zunächst findet eine Hydrolyse von in H<sub>2</sub>O gelösten Metallsalzen unter Bildung von hydroxylierten Aquo- und/oder Oxokomplexen statt, die anschließend die tatsächliche monomere Spezies darstellen, aus der sich allmählich das anorganische Metall-Sauerstoff-Netzwerk bei sukzessiven Polykondensationsreaktionen

unter Übersättigungsbedingungen aufbaut.<sup>[11,161,162]</sup> Die suspendierten NKs durchlaufen gewöhnlich einen Alterungsprozess, bei dem sie getrieben durch Aggregation und/oder Ostwald-Reifung weiter wachsen können, und zwar in Abhängigkeit von der Gegenwart bestimmter Anionen, eines bestimmten pH-Werts und der größenabhängigen Partikel-löslichkeit.<sup>[161]</sup> Die H<sub>2</sub>O-Moleküle wirken gleichzeitig als Ligand und als Lösungsmittel, wobei der Einsatz von MW-



**Tabelle 4:** Synthese von Multimetalloxid-NKs unter dielektrischem MW-Erhitzen. Die Tabelle gibt die wichtigsten experimentellen Bedingungen, die beteiligten Mechanismen und die wichtigsten Merkmale zu Größe und Morphologie der resultierenden Nanostrukturen sowie die wachstumssteuernden Faktoren an.<sup>[a]</sup>

Metalloxid	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmechanismus	relevante NK-Merkmale (Morphologie, Größenbereich, Größenstreuung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Mo-V-Te-Nb-Pd-basierte Oxide	Metallnitrate Ammoniumvanadate und Heptamolybdat Tellursäure Niobammoniumoxalat Vanadylsulfat	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NaOH Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum (nach der Synthese Kalzinierung erforderlich)	agglomerierte 6–20-nm-Kugeln Mikrokristalle polydispers	5–10 min 1 atm	[83, 178]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub> NiCl <sub>2</sub>	Alkohololyse	EtOH EtONa	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum (nach der Synthese Kalzinierung erforderlich)	4–5 nm	5 min 160 °C 11 atm	[259]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> β-FeOOH	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Zn(OAc) <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O [bmim][BF <sub>4</sub> ] Harnstoff	Ionen-unterstützt	Platten Dschn. 40 nm	30 min 120–200 °C	[204]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CoCl <sub>2</sub> CoSO <sub>4</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Hydrolyse eines Metall-Ligand-Komplexes	H <sub>2</sub> O MPA	Ligand-unterstütztes Wachstum	Kugeln, Würfel 10–20 nm σ = 20–40 %	10 min 100–140 °C > 1 atm	[183]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub> Co(OAc) <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O 1,2-Propan-diol NaOAc	Ligand-unterstütztes Wachstum	Aggregate aus 5-nm-Partikeln	> 60 min 160 °C	[260]
FeMoO <sub>4</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	Glycolyse	H <sub>2</sub> O, EG	Wachstum mit Blasentemplaten, gekoppelt mit Selbstorganisation	hohle hierarchische Kugeln, 0.5–1 μm, monodispers	30 s–10 min 100–130 °C	[261]
MnZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse Copräzipitation	H <sub>2</sub> O NaOH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Aggregate aus kugelförmigen 10-nm-Partikeln	5–30 min 100 °C	[262]
NiCuZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse Copräzipitation	H <sub>2</sub> O NaOH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Aggregate aus 20–60-nm-Partikeln	45–60 min 160 °C	[263, 264]
α-Ni(OH) <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NiCl <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O/EtOH Harnstoff	Ligand-unterstütztes Wachstum	3D-blütenähnlich 700 nm– 1 μm	15 min 90 °C	[265]
α-Ni(OH) <sub>2</sub>	Ni(OAc) <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O HMT, SDS	Tensid-unterstütztes Wachstum	Mikrokugeln und Nanoblätter 200–250 nm	60 min 95 °C	[266]
Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NaOH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum und lokale Hot-Spot-Verstärkung	faserähnlich 20–40 nm × 100–150 nm	4 Tage 25 °C	[267]
Ca(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	CaNO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	pH-abhängige Hydrolyse	H <sub>2</sub> O EDTA, NaOH	Ligand-unterstütztes Wachstum	Nanostäbchen, schleifenähnlich und blütenähnlich	30 min MW-Zyklen (6 s an/10 s aus) Rückfluss	[268]
CaZn <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O KOH	Lösungsmittel-unterstützte Ostwald-Reifung	Mikrokugeln und rautenähnliche Partikel μm-Größen	1–2 h 130 °C	[269]
AgIn(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> AgNO <sub>3</sub>	pH-abhängige Hydrolyse	H <sub>2</sub> O KOH/HCl	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	raupenartig Hunderte Nanometer polydispers	20 min 180 °C	[177]

**Tabelle 4:** (Fortsetzung)

Metalloxid	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmechanismus	relevante NK-Merkmale (Morphologie, Größenbereich, Größenstreuung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
BaTiO <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub> BaCl <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O KOH	Lösungsmittel-unterstütztes anisotropes Wachstum über Ostwald-Reifung und Vergrößerung	Polyeder 25–50 nm $\sigma = 20\text{--}30\%$	10–60 min 140 °C 2.5 atm	[171, 173]
BaTiO <sub>3</sub>	Ti(OBu) <sub>4</sub> BaCl <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse oder Alkoholyse	EG/EtOH KOH	Lösungsmittel-unterstützte Ostwald-Reifung Polyol-unterstütztes Wachstum	Kugeln: 50 nm Drähte: 45–50 nm × 2–5 µm $\sigma = 20\text{--}40\%$	90 min 200 °C > 1 atm	[174]
BaTiO <sub>3</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub> BaCl <sub>2</sub>	alkalische Glycolyse	EG KOH	Polyol-unterstützt (Kristallisation erfordert Kalzinierung bei 700 °C)	Aggregate aus 10-nm-Partikeln	5 h Rückfluss	[270]
BaTiO <sub>3</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub> BaCl <sub>2</sub>	pH-abhängige Hydrolyse	H <sub>2</sub> O HCl, NaOH	Ostwald-Reifung	Kugeln 50–60 nm polydispers	2–40 h Sweep-Dauer 1–5 s 170 °C	[172]
BaTiO <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub> Ba(OH) <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NH <sub>3</sub>	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	tetragonale Prismen 100–250 nm	12 h 220–240 °C	[271]
BaTiO <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub> , BaCl <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O, KOH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Kugeln 30 nm	> 30 min 180 °C	[272]
BaWO <sub>4</sub>	BaCl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O PVP	Polymer-unterstütztes Wachstum	Blätter/Nanobänder 50–800 nm × 2–3 µm polydispers	100 °C	[180]
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	saure Hydrolyse	H <sub>2</sub> O Citronensäure, EDTA	Ligand-unterstütztes Wachstum	Kugeln/Ellipsoide 50–100 nm	15 s	[273]
La <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.25</sub> Cr <sub>0.93</sub> - Ru <sub>0.07</sub> O <sub>3-δ</sub>	SrCl <sub>2</sub> CrN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> RuCl <sub>3</sub>	Alkoholyse	EtOH EtONa	Ionen-unterstütztes Wachstum	Agglomerate aus 10-nm-Clustern polydispers	2–3 min 160 °C 1300 kPa	[189]
BiVO <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	saure Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NaOH, HNO <sub>3</sub> , CTAB	Tensid-unterstütztes Wachstum	Blätter oder Bänder 10–30 nm × 2–3 mm	10–40 min Rückfluss	[274]
NaNbO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	NH <sub>4</sub> Nb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	pH-abhängige Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NaOH	Ausfällung von Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O	würfelförmig und Fasern µm-Bereich	100–40 min 200 °C	[275]
LnVO <sub>4</sub> (Ln=Ce, Pr, Nd)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> , Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Ln=Ce, Pr, Nd)	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O PEG	PEG-unterstützt	Aggregate aus 20–30-nm-Partikeln	15 min	[276]
CeVO <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	pH-abhängige Hydrolyse	NaOH, AcOH oder NH <sub>4</sub> OH,	Lösungsmittel-unterstützte Hydroxylierung	Aggregate aus 6–18-nm-Partikeln	10 min MW-Zyklen (6 s an/10 s aus) Rückfluss	[277]
ZnWO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , Zn(OAc) <sub>2</sub>	saure Hydrolyse	H <sub>2</sub> O, Citronensäure	Lösungsmittel-unterstützte Hydroxylierung, anschließend Tempern bei 300–600 °C	Aggregate aus 18–25-nm-Partikeln	30 min MW-Zyklen (30 s an/30 s aus)	[278]
Zn(OH)F	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Hydrolyse	H <sub>2</sub> O [tmim][BF <sub>4</sub> ]	Ionen-unterstütztes Wachstum	Nanofasern 80–200 nm × wenige µm	60 min	[203]

[a] Abkürzungen: EtOH = Ethanol; EtONa = Natriumethoxid; EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure; OAc = CH<sub>3</sub>COO<sup>−</sup>; [bmim][BF<sub>4</sub>] = 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat; [tmim][BF<sub>4</sub>] = 1,2,3-Trimethylimidazoliumtetrafluoroborat; NaOAc = Natriumacetat; EG = Ethylenglycol; CTAB = Cetyltrimethylammoniumbromid; PEG = Polyethylenglycol; AcOH = Essigsäure; HMT = Hexamethylentetramin; SDS = Natriumdodecylsulfat; Ti(OiPr)<sub>4</sub> = Titanetraäisopropoxid; Ti(OBu)<sub>4</sub> = Titanetraäbutoxid; EtOH = Ethanol; NaBDS = Natriumdodecylbenzolsulfonat-6; P123 = Poly(ethylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly(ethylenglycol)

**Tabelle 5:** Synthese von dotierten Oxid-NKs unter dielektrischem MW-Erhitzen. Die Tabelle gibt die wichtigsten experimentellen Bedingungen, die beteiligten Mechanismen und die wichtigsten Merkmale zu Größe und Morphologie der resultierenden Nanostrukturen sowie die wachstumssteuernden Faktoren an.<sup>[a]</sup>

Metalloxid	Vorstufen	Reaktions- typ	Lösungsmittel Additive	Dotierungs- niveau (Mol- %)	Bildungsmechanismus	relevante NK- Merkmale (Mor- phologie, Grö- ßenbereich, Grö- ßenstreuung)	Synthese- dauer Tem- peratur Druck	Lit.
Pr-dotiertes CeO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce- (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	alkalische Hydrolyse	NH <sub>4</sub> OH	0–10	Lösungsmittel-unterstütz- tes Wachstum	Polyeder ca. 30 nm	15–120 min 2–14 atm	[279]
Gd-dotiertes CeO <sub>2</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O HNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> OH	19	orientierte Verknüpfung	Stäbe 20–60 nm × 50–500 nm	30 min 130 °C 3 atm	[280, 281]
Cu-dotiertes ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ZnSO <sub>4</sub> CuCl <sub>2</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> OH	5	Lösungsmittel-unterstütz- tes Wachstum	Aggregate aus kugelförmigen 10–20-nm-Parti- keln	30 min 150 °C	[282]
Sn-dotiertes In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	InCl <sub>3</sub> SnCl <sub>4</sub>	Glycolyse	DEG N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH	5	Polyol-unterstütztes Wachstum, MW-getriebene Kristalli- sation von amorphen Hydroxidpartikelvorstufen	Kugeln 15–19 nm $\sigma < 10\%$	120 min 200 °C 1 atm	[186]
Sn-dotiertes In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	InCl <sub>3</sub> SnCl <sub>4</sub>	alkalische Hydrolyse	IL DMF/EtOH N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH	8	Lösungsmittel-unterstütz- te Kristallisation von amorphen Hydroxidparti- kelvorstufen	unregelmäßige Polyeder 25 nm $\sigma = 20\text{--}30\%$	3–15 s 300 °C	[195]
LaZr-dotiertes TiO <sub>2</sub>	Ti(OiPr) <sub>4</sub> , ZrCl <sub>4</sub> La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	saure Hydrolyse	iPrOH AcOH, Citro- nensäure, PEG, H <sub>2</sub> O		Polyol-unterstütztes Wachstum (Kristallisation erfordert Tempern bei 500 °C)	Aggregate aus 15–25-nm-Parti- keln	4 min	[283]
Ce <sup>+3</sup> , Tb <sup>+3</sup> -do- tirtes LaPO <sub>4</sub>	Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Ln=La, Ce, Tb)	Glycolyse	EG NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		Polyol-unterstütztes Wachstum in Mikroflui- dikreaktoren	Nanostäbe 60–70 nm	20 s 80–150 °C	[84]
In-dotiertes ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub> InCl <sub>3</sub>	Glycolyse	H <sub>2</sub> O DEG	10	Polyol-unterstütztes Wachstum	Kugeln 15 nm	30 min 200 °C	[284]
Au-dotiertes ZnO	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , H[AuCl <sub>4</sub> ]	alkalische Hydrolyse	EtOH, PEG NaOH, PVP	10	Polymer-unterstütztes Wachstum	Nanostäbe 10–15 nm × 100–600 nm	10 min MW-Zyklen (10 s an/ 20 s aus)	[285]
Al-dotiertes ZnO	Zn(OAc) <sub>2</sub> AlCl <sub>3</sub>	Glycolyse	H <sub>2</sub> O DEG	10	Polyol-unterstütztes Wachstum	Kugeln ca. 12 nm	30 min 200 °C	[284]
Pr-dotiertes ZrO <sub>2</sub>	ZrOCl <sub>2</sub> Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	alkalische Hydrolyse	H <sub>2</sub> O NaOH	10	Lösungsmittel-unterstütz- tes Wachstum	Aggregate aus ≈ 15-nm-Parti- keln	120 min 14 atm	[286]

[a] Abkürzungen: IL = [N(CH<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>][(N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; DEG = Diethylenglycol; DMF = Dimethylformamid; OiPr = Isopropoxid; iPrOH = 2-Propanol; OAc = Acetat; PEG = Polyethylenglycol.

Strahlung ihre dielektrische Aktivierung sowie ein Aufbrechen der Wasserstoffbrücken ermöglicht, was zu einer raschen und homogenen Erhitzung sowie höheren Temperaturen und Drücken führt. In vielen Fällen sind die frisch hergestellten Oxidnanopartikel amorph, weswegen ein weiterer Tempersschritt zu ihrer Umwandlung in eine kristalline Form erforderlich ist.<sup>[163–167]</sup> Möglicherweise ist nach der Synthese auch eine thermische Behandlung an Luft notwendig, um eine weitere Oxidation und Phasenumwandlung der kristallinen Partikel zu fördern (z.B. die Umwandlung von CoO und MoO<sub>2</sub> zu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bzw. MoO<sub>3</sub>).<sup>[168]</sup>

Wegen der hohen Reaktivität von Metallsalzen (z.B. Metallchloriden, -nitraten, -sulfaten) oder metallorganischen Verbindungen (z.B. Metallalkoxiden) in wässrigen Medien ist

die Steuerung der Nanokristallgröße und -form ohne Additive und/oder Stabilisierungsmittel meist schwierig.<sup>[167]</sup> Allerdings berichteten einige Gruppen von einer mäßigen NK-Formsteuerung durch eine Synthese mit freien Liganden unter hydrothermalen Bedingungen. Zum Beispiel wurden mikrometergroße α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel mit einer dendritischen Sechsfachsymmetrie in mäßiger Ausbeute (ca. 40 %) erhalten, indem K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] bei 150 °C unter MW-Bestrahlung 3 h lang ohne die Verwendung eines Reduktions- oder Stabilisierungsmittels in Wasser erhitzt wurde. Über eine Hydrolyse der oktaedrischen [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Anionen und anschließende Kondensation der hydroxylierten Spezies und Gitterwachstum entlang von sechs äquivalenten kristallographischen Richtungen bildeten sich die α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Produkte in der

rhomboedrischen Kristallstruktur und ergaben eine an Kiefern erinnernde Morphologie. Mechanistische Untersuchungen ergaben, dass die Reaktantenkonzentration und Wachstumstemperatur eine entscheidende Rolle bei der Glättung der dendritischen Partikelkontur und der Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit spielten.<sup>[168]</sup>

Die Autoren dehnten diesen Ansatz auf die Synthese von aus primären  $\text{CoO}$ -,  $\text{MoO}_3$ -,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Partikeln bestehenden mikrometergroßen Architekturen aus, die sich innerhalb von 1–3 h bei 180 °C zu gleichmäßigen, oktaedrisch geformten, dreibeinigen Nanostäbchen oder kugelhähnlichen Aggregaten zusammenlagerten.<sup>[168]</sup> Die zugänglichen Morphologien und Kristallphasen zeigten sich widerstandsfähig gegenüber Kalzinierung an Luft bei hohen Temperaturen (Abbildung 7a–e). Die über Aminbrücken mit Pd-Clustern dekorierten Metallferrite wurden als nützliche Plattformen für verschiedene organische Transformationen unter heterogener Katalyse (z. B. C–C-Kreuzkupplungen) genutzt.<sup>[168,169]</sup>

Dieselben Autoren stellten auch einen Weg zu monodispersen Spinellferrit in kubischer Phase ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ; M = Ni, Co, Mn) und Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )-NKs in hohen Ausbeuten in nicht mischbaren Medien aus  $\text{H}_2\text{O}$  und Toluol vor.<sup>[170]</sup> Eine wässrige Lösung aus Metallnitraten oder -chloriden, die mit einer OLAC-Toluollösung versetzt wurde, wurde mindestens 1 h lang bei 160 °C unter MW-Bestrahlung erhitzt, wobei OLAC sowohl als Stabilisator wie auch als organisches Transfermittel für die an der  $\text{H}_2\text{O}$ /Toluol-Grenzfläche entstehenden NKs fungierte. Mit dieser Methode konnten Grammengen an einheitlichen, kugelförmigen NKs mit einer Größe von 4–9 nm erhalten werden. Vergleichende Untersuchungen von MW-unterstützten gegenüber herkömmlichen Synthesen deuteten darauf hin, dass erstere niedrigere Temperaturen für die NK-Bildung benötigten.

Mit einem weiteren MW-unterstützten hydrothermalen Ansatz wurden  $\text{BaTiO}_3$ -Nanokristalle in einer reinen tetragonalen Phase synthetisiert, indem stöchiometrische Mengen von  $\text{BaCl}_2$  und entweder  $\text{TiCl}_4$  oder Titanisopropoxid in Gegenwart von KOH bei 140–170 °C bestrahlt wurden.<sup>[171,172]</sup> Die frisch hergestellten  $\text{BaTiO}_3$ -NKs zeigten eine sphärische Morphologie, eine ungleichmäßige Größenverteilung und zudem eine intensive und breite, grüne Photolumineszenzbande bei Raumtemperatur (Abbildung 7f). Eine theoretische und experimentelle Untersuchung der Wachstumskinetik ergab, dass die NKs über eine Vergrößerung wuchsen, die durch eine reversible Grenzflächenreaktion gesteuert wurde.<sup>[173]</sup> MW-Bestrahlung erhöht die  $\text{BaTiO}_3$ -Wachstumsgeschwindigkeit gegenüber der des herkömmlichen hydrothermalen Prozesses um bis zu eine Größenordnung. Zudem wurde verifiziert, dass (im Unterschied zu üblichen Heiztechniken) die MW-Behandlung die Bildung von NKs mit monomodaler Größenvarianz garantierte, wobei die Kristallstruktur und die größenmorphologischen Merkmale der NKs durch die MW-Frequenz (im Bereich von 3–5.5 GHz) sowie die Durchlaufdauer der Frequenzbandweite beeinflusst werden.<sup>[172]</sup>

Ein Bericht über nanoskaliges  $\text{PbTiO}_3$  behandelte die Synthese von 50 nm großen, kugelförmigen Perowskit-Nanokugeln und 40–60 nm dicken nadelförmigen Mikrodrähten in der PX-Phase mit einem Seitenverhältnis von annähernd

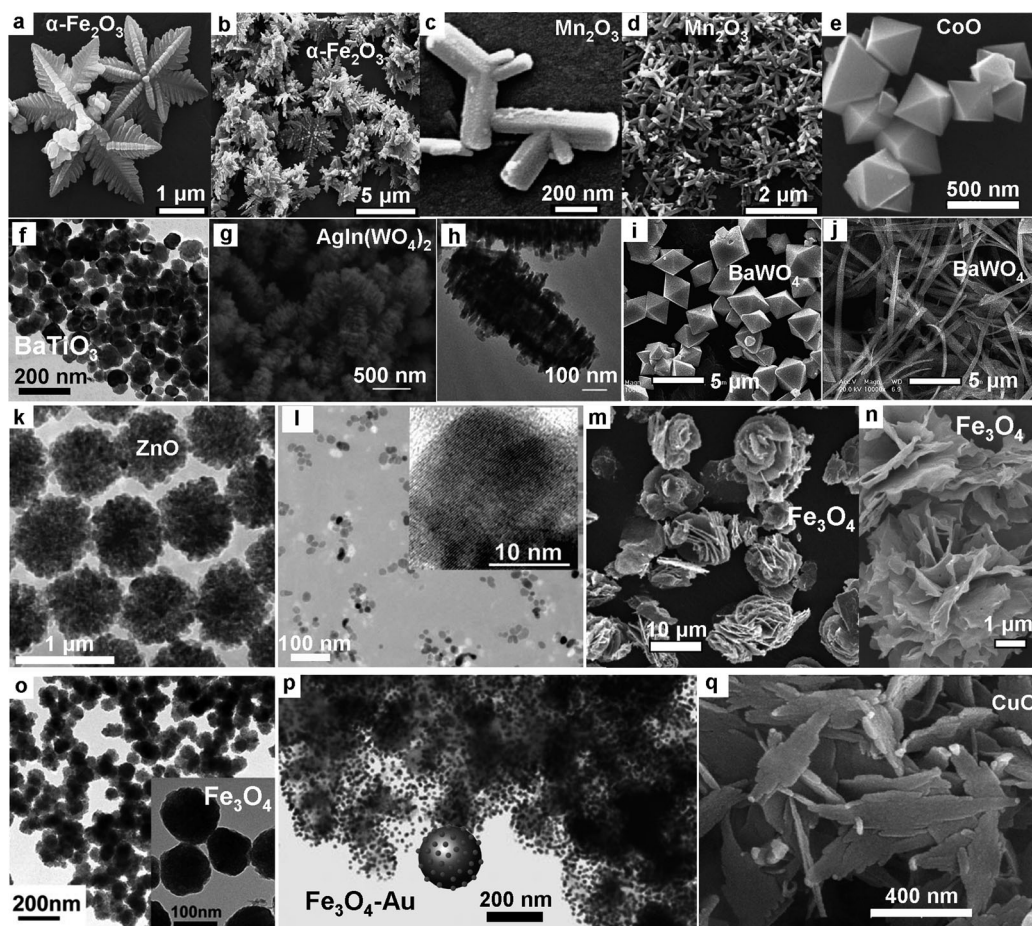
90:1.<sup>[174]</sup> Die Nanostrukturen wurden in Wasser/Alkohol-Medien wie  $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$  oder  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$  bei einer 90-minütigen MW-Bestrahlung von Mischungen aus Bleiacetat und Titanatetrabutoxid unter alkalischen Bedingungen bei 200 °C erhalten. Das anisotrope Wachstum erfolgte vermutlich durch Koaleszenz von Primärpartikeln in Abwesenheit von fest bindenden EG-Molekülen. Es wurde beobachtet, dass sich Gruppen aus nadelförmigen  $\text{PbTiO}_3$ -Nanodrähten in regelmäßigen Bündeln entlang der  $\langle 001 \rangle$ -Achse parallel zueinander ausrichten. Weiterhin wurden unerwartete Raman-Moden nachgewiesen, deren Entstehung als Folge des Bruchs der Translationsgittersymmetrie quer durch angrenzende Elementarzellen interpretiert wurde.

Eine interessante Strategie zur Verringerung und/oder Abstimmung der Hydrolyseempfindlichkeit von Metalloxidvorstufen beruhte auf einer steuerbaren In-situ- $\text{H}_2\text{O}$ -Produktion zur lokalen Kontrolle der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration. Ein Beispiel war die Synthese von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanokristallen mit mittleren Größen von 15–40 nm bei 150 °C über die erzwungene Hydrolyse von  $\text{FeCl}_3$  durch  $\text{H}_2\text{O}$ , das aus der MW-unterstützten Veresterung von Ethanol und Essigsäure freigesetzt wurde.<sup>[175]</sup> Die frisch hergestellten NKs erwiesen sich als hoch effiziente elektrochemische Sensoren.  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte in hexagonaler Phase mit einem Durchmesser von 5–10 nm und einer Länge bis zu mehreren Mikrometern wurden durch Verarbeiten einer Lösung mit  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  als molekularer Vorstufe und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als Stabilisierungsmittel unter dreistündiger MW-Bestrahlung bei 150 °C synthetisiert.<sup>[176]</sup> Aus der Untersuchung des Einflusses von mehreren Salzkationen und Anionen auf die Kristallphase und -morphologie der resultierenden Nanostrukturen wurde gefolgert, dass Ammoniumionen als strukturdirigierende Stabilisatoren wirkten, während die Sulfatanionen das anisotrope Wachstum bestimmten. Die Nanodrähte zeigten eine ausgeprägte elektrokatalytische Aktivität für eine Wasserstoffentwicklung aus Wasser.

Es gab auch Untersuchungen zur Bildung von komplexen Oxiden, die mehrere Übergangsmetalle enthielten. Erst kürzlich wurden  $\text{AgIn}(\text{WO}_4)_2$ -Mesokristalle durch 20-minütiges Bestrahlen einer wässrigen Suspension von  $\text{AgNO}_3$  und hydrierten  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ - und  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Salzen bei 180 °C erzeugt.<sup>[177]</sup> Die resultierenden Objekte mit einer Größe im Bereich einiger Hundert Nanometer zeigten eine exotische, raupenartige Form mit einem länglichen Kern, aus dem stabartige Materialstreifen senkrecht herauswuchsen (Abbildung 7g,h). Der pH-Wert der Reaktionslösung erwies sich als entscheidender Parameter, der die Kristallphase, die Morphologie und die Zusammensetzung des Partikelprodukts bestimmte. Um die Bildung dieser Architekturen zu erklären, ging man von einer Kombination aus willkürlicher Orientierung und Ostwald-Reifung aus. Die  $\text{AgIn}(\text{WO}_4)_2$ -Nanostrukturen wurden für den selektiven photokatalytischen Abbau von organischen Farbstoffen unter UV/Vis-Lichtanregung eingesetzt.

Für die Herstellung agglomerierter  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - und  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Nanokristalle mit mittleren Größen von 6–20 nm wurde eine aufwändige Durchflussmethode bei Umgebungsdruck angewendet.<sup>[83]</sup> Dabei wurde eine MW-Aufheizung mit einem In-situ-Mischen der Vorstufen kombiniert, was durch





**Abbildung 7.** Beispiele für Übergangsmetalloxid-NKs und unter MW-Bestrahlung gewachsene Mikrostrukturen. a)–e) REM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen von dendritischen  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Multipoden und oktaedrischen  $\text{CoO}$ -Mesokristallen, hergestellt nach Lit. [168]; f) TEM-Aufnahmen von geringfügig aggregierten, kugelförmigen  $\text{BaTiO}_3$ -NKs, erhalten nach Lit. [172]; g) und h) REM- bzw. TEM-Aufnahmen von raupenähnlichen  $\text{AgIn}(\text{WO}_4)_2$ -NKs, hergestellt nach Lit. [177]; i) und j) REM-Aufnahmen von  $\text{BaWO}_4$ -NKs in oktaedrischen bzw. bandähnlichen Formen, hergestellt nach Lit. [180]; k) TEM-Aufnahmen von brombeerartigen  $\text{ZnO}$ -NKs, hergestellt nach Lit. [191]; l) TEM-Aufnahmen von abgeflachten  $\text{ZnO}$ -NKs, hergestellt nach Lit. [188] (Einschub: hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines einzelnen Partikels); m), n) REM-Aufnahmen von rosenartig geformten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Mikropartikeln, angepasst aus Lit. [192]; o) und p) TEM-Aufnahmen von kugelförmigen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NKs bzw. Au-dekorierten Hybridpendants, hergestellt nach Lit. [193]; q) REM-Aufnahme von blattartigen  $\text{CuO}$ -NKs, hergestellt nach Lit. [199].

Versprühen mit einer Ultraschalldüse erreicht wurde. Die Autoren untersuchten den Einfluss der Verdampfungsbedingungen auf die mittlere Partikelgröße sowie den Effekt der MW-Bestrahlung auf die Verbesserung der Reagentiendiffusion und -vermischung, durch die eine vollständige Konversion von Ausgangsmaterialien zu einphasigen Produkten erleichtert wurde. Auf ähnliche Weise gelang Suib et al. die Synthese anderer komplexer Multimetalloxide in Mikrometergröße, z.B. Mo-V-Te-basierter oder Mo-V-Te-Nb-Pd-basierter Oxide.<sup>[178]</sup>

### 3.2.2. Durch organische Liganden unterstützte, hydrolytische Synthese

Alternative Wege zur Manipulation der Vorstufenreaktivität umfassen den Einsatz von organischen Additiven wie Carbonsäuren,  $\beta$ -Diketonen, Blockcopolymeren oder funktionellen Alkoholen, die entweder als Chelatliganden für die

metallischen Vorstufen wirken oder selbstorganisierte Nanoreaktoren zur Verfügung stellen, in denen die Synthese physikalisch eingeschränkt wird. Zum Beispiel wurden monodisperse, 5 nm große  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel im inneren, wässrigen Pool von inversen, in Toluol dispergierten Polystyrol-*co*-poly(ethylenoxid)-Diblockcopolymermicellen bei der raschen Hydrolyse von Titanalkoxid unter MW-Bestrahlung bei 80°C gezogen.<sup>[236]</sup> Die Wahl der chemischen Struktur des Diblockcopolymers wirkte sich auf den Micellbildungsmechanismus aus, was wiederum die Größe der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel sowie deren Neigung zur Anordnung in Form größerer Überstrukturen beeinflusste. Auf ähnliche Weise wurde ein Triblockcopolymer als Templat zur Herstellung von mikrometerlangen Anatas- $\text{TiO}_2$ -Stäben mit einem Durchmesser von 30–50 nm bei der Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  verwendet.<sup>[179]</sup> Mechanisti-

schen Untersuchungen zufolge bildeten sich diese Objekte bei einer orientierten Verknüpfung von kleinen Primärpartikeln zu perlenkettenförmigen Anordnungen, die sich anschließend zu definierten, stabförmigen Objekten mit mesoporöser Struktur weiterentwickelten. Bei der Synthese von einkristallinen  $\text{BaWO}_4$ -Nanoschichten und -Nanobändern unter MW-unterstützter Hydrolyse von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{BaCl}_2$  in PVP-basierten Micellen bei 100°C (Abbildung 7i,j) musste die PVP-Konzentration sorgfältig eingestellt werden, um die Bildung von Nanostrukturen mit reproduzierbaren Morphologien zu gewährleisten.<sup>[180]</sup>

Mehrere Berichte haben die spezifische Anwendung von oberflächenbindenden Liganden und Polymeren zur Größen- und Formsteuerung dokumentiert. Mit  $\text{FeSO}_4$  als Vorstufe wurden 20–50 nm dicke  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanodrähte unter MW-unterstützten, hydrothermalen Bedingungen mit PEG als weichem Templat erhalten. Diese Nanostrukturen konnten im Anschluss über einen MW-getriebenen Karbonisierungsprozess

mit Kohlenstoff dekoriert werden; bei der Verwendung als Anode in Lithium-Ionen-Batterien wurden so eine ausgezeichnete Ladungszyklrierbarkeit und Leistungsfähigkeit erzielt.<sup>[181,182]</sup>

Die Synthese mäßig polydisperser, wasserlöslicher, 10–20 nm großer  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Nanokristalle mit kugel- oder würfelförmiger Form gelang unter Mikrowellenbestrahlung von verschiedenartigen Co-Salzen, die mit 3-Mercaptopropionsäure bei 100–140 °C komplexiert waren.<sup>[183]</sup> Die experimentellen Befunde lassen darauf schließen, dass die Temperatur der Schlüsselfaktor zur Steuerung des NK-Habitus war, übereinstimmend mit der für Materialien in kubischer Phase zu erwartenden Formabhängigkeit der thermodynamischen Stabilität. Eine weitere Studie nutzte einen Durchflussreaktor für eine MW-stimulierte Sol-Gel-Synthese amorpher  $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikel aus einer wässrigen Alkohollösung von Zirkoniumtetrakisopropoxid mit Capronsäure als Stabilisator.<sup>[184]</sup> Die Reaktion zeigte eine Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit, mit gravierenden Auswirkungen auf die Partikelgröße und -dispersion. So begünstigten niedrige Fließgeschwindigkeiten die Bildung von gut dispergierten, 100 nm großen  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln, während höhere Fließgeschwindigkeiten Agglomerate aus kleineren Clustern ergaben.

### 3.2.3. Nichthydrolytische Ansätze

Hydrothermale Verfahren sind einfach und können sich für Synthesen im großem Maßstab eignen – allerdings wird eine vollständige Steuerung der Metalloxydbildung in wässrigen Medien durch das unvermeidliche zeitliche Überlappen von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen sowie die hohe Empfindlichkeit der letztgenannten gegenüber geringfügigen Veränderungen der Synthesebedingungen erschwert. Alternative effiziente Syntheserouten für Übergangsmetalloxyd-Nanokristalle beruhen auf der Nutzung von nichthydrolytischen Verfahren in nichtwässrigen Lösungsmitteln, wobei organische Moleküle unter striktem Ausschluss von  $\text{H}_2\text{O}$  sowohl als Sauerstoffquellen wie auch als Stabilisatoren fungieren.<sup>[11,17,18]</sup> Diese Mechanismen geben im Allgemeinen eine gute Kontrolle über die Struktur, Größe und Form der NKs, während zugleich ein beträchtliches Maß an Dispergierbarkeit in flüssiger Phase sichergestellt ist.<sup>[185]</sup> Alkohole (besonders Polyhydroxyalkohole), die sich durch hohe  $\tan \delta$ -Werte auszeichnen, haben sich als gut geeignete Reaktionsmedien für nichtwässrige MW-unterstützte Synthesen erwiesen.

In der jüngeren Literatur findet sich eine ganze Reihe von Beispielen. So wurden Sn-dotierte  $\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO)-NKs mit einer zweistufigen Polyolmethode synthetisiert, die auf einem Ausfällen von amorphem Indiumzinnoxid (ITO) aus  $\text{InCl}_3$ - und  $\text{SnCl}_4$ -Salzen in DEG in Gegenwart von  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  als erstem Schritt, mit einer anschließenden MW-induzierten Kristallisation bei 200 °C, basierte. Dieses Verfahren führte zu nicht aggregierten, monokristallinen NKs mit einem mittleren Durchmesser von 17 nm und guter Größenvarianz.<sup>[186]</sup>

In mehreren Fällen wurden kleine Nanokristalle erhalten, die häufig eine starke Neigung zu unkontrollierbarer Clusterung zu großen Aggregaten in Mikrometergröße zeigten. Zum Beispiel wurden Agglomerate aus unter 10 nm großen

$\text{ZnO}$ -,  $\text{CoO}$ -,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - und  $\text{BaTiO}_3$ -NKs durch eine ultraschnelle Reaktion von Benzylalkohol mit verschiedenen Metallacetat- und Metallacetonatvorstufen über einen Estereliminierungsprozess innerhalb von 0.5–3 min bei 200 °C synthetisiert.<sup>[187]</sup> Zunächst wurde vorgeschlagen, dass die Beschleunigung der Reaktion auf spezielle Wechselwirkungen des MW-Felds mit dem polaren Übergangszustand zurückgeführt werden kann, der aus dem nukleophilen Angriff des Benzylalkohols auf die Acetatliganden resultiert (siehe Abschnitt 4.3).<sup>[187]</sup> In einer späteren, ausführlicheren Untersuchung wurde festgestellt, dass die MW-Bestrahlung nicht nur die vorgenannte Veresterung verstärkte, sondern auch die inhärente Wachstumsgeschwindigkeit der NKs (Abbildung 71).<sup>[188]</sup>

Ähnlich große  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$ -NKs wurden beim MW-Erhitzen einer Ethanol-Lösung von hydratisiertem  $\text{LaN}_3\text{O}_9$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CrN}_3\text{O}_9$ ,  $\text{RuCl}_3$  und Natriumethoxid bei 160 °C erhalten.<sup>[189]</sup> In einem anderen Fall führte eine Mikrowellenbehandlung von hydratisiertem Zinkacetat in EG zusammen mit wiederholten Impfschritten zur Bildung relativ monodisperser  $\text{ZnO}$ -Cluster aus primären, 8 nm großen NKs, wobei der Durchmesser der Cluster in einem Bereich von 50–275 nm eingestellt werden konnte.<sup>[190]</sup> Hier erwies sich eine orientierte Verknüpfung in Gegenwart von passenden Mengen an  $\text{ZnO}$ -Nanokristallkeimen und Zinkacetatvorstufe als Grund für die kontrollierbare Bildung solcher Nanostrukturen. Bei der Zersetzung von Zinkoximat- oder Zinkacetylacetonat-Komplexvorstufen in verschiedenen Alkoxyethanolen ( $\text{ROC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ; R = Methyl, Ethyl, Butyl) unter MW-Bestrahlung wurde Ähnliches beobachtet, und es wurden Suspensionen mit unter 200 nm großen, brombeerähnlichen  $\text{ZnO}$ -Clustern aus irreversibel aggregierten Zinkitkristalliten beobachtet (Abbildung 7k).<sup>[191]</sup>

Mäßig gleichmäßige, blumenartige  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Cluster wurden durch eine MW-Bestrahlung von  $\text{FeCl}_3$ , Natriumacetat und entweder einem ausgewählten Triblockcopolymer oder einem Tensid in EG hergestellt.<sup>[192,193]</sup> Wahrscheinlich schuf die MW-Strahlung homogene Bedingungen für die Generierung der NK-Impfkristalle in der Vorstufenlösung und beschleunigte die anschließende Clusterbildung mit Unterstützung der betreffenden Stabilisatoren. Die so hergestellten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Überstrukturen (Abbildung 7m,n) wiesen eine hohe Empfindlichkeit und eine gute Reversibilität für die Detektion von Ethandampf bei Raumtemperatur auf<sup>[192]</sup> und zeigten zudem nach Funktionalisierung mit Polypyrrol und Au-Nanopartikeln auch elektrochemische und katalytische Eigenschaften (Abbildung 7o,p).<sup>[193]</sup>

Ionische Flüssigkeiten sind eine besonders vielversprechende Klasse von Reaktionsfluiden, die zusammen mit den üblichen molekularen Lösungsmitteln in der MW-Synthese verwendet werden oder diese sogar ersetzen können. Sie bestehen vollständig aus Ionen (eines davon ist ein organisches Ion mit delokalisierter Ladung), die nur schlecht koordiniert sind und sich daher bereits bei sehr tiefen Temperaturen als geschmolzene Salze verhalten. Ihre ionische Natur führt zu sehr guten Absorptionsfähigkeiten im MW-Frequenzbereich.<sup>[194]</sup> In einigen Fällen sind ionische Flüssigkeiten wahrscheinlich in der Lage, an die wachsende NK-Oberfläche zu koordinieren, und wirken so als schwache, kolloi-

dale Stabilisatoren, die die jeweiligen Nukleations- und Wachstumsstadien beeinflussen können. Zudem ermöglicht die Kombination aus nichtflüchtigen, aprotischen Lösungsmitteln und MW-Bestrahlung ultraschnelles Aufheizen bis auf sehr hohe Temperaturen (z. B. bis auf 300 °C innerhalb von 15 s) bei relativ geringen autogenen Drücken, was den Zugang zu gut kristallisierten Oxid-Nanokristallen unter wasserfreien Bedingungen begünstigt. Nicht zuletzt bieten die ionischen Flüssigkeiten auch vom wirtschaftlichen und ökologischen Standpunkt viele Vorteile, da sie leicht zurückgewonnen und in nachfolgenden Reaktionen erneut eingesetzt werden können.

Einige Beispiele sind erwähnenswert: So wurden leitfähige, 25 nm große ITO-NKs mit facettierter Form durch eine MW-induzierte Kristallisation von amorphen Metallhydroxidpartikeln erzeugt, die aus der alkalischen Cohydrolyse von  $\text{SnCl}_4$ - und  $\text{InCl}_3$ -Vorstufen in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)_3][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$  resultierten.<sup>[195]</sup> Anatas- $\text{TiO}_2$ -NKs mit steuerbarer Größe und einem trunkierten, würfelähnlichen Profil wurden durch Zersetzung von Titanisopropoxid in 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ( $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ ) hergestellt,<sup>[196]</sup> während die Umsetzung von Titanetrafluorid bei 210 °C in der gleichen ionischen Flüssigkeit zu einkristallinen Mikroschichten aus Anatas- $\text{TiO}_2$  führte.<sup>[197]</sup> Zum unpolaren Reaktionsmedium Dibenzylether zugesetzte, geringfügige Mengen  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  wurden als „Antenne“ für eine MW-Kopplung genutzt, um eine rasche Erhitzung zu ermöglichen, die für die OLAC-unterstützte Synthese von 6 nm großen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NKs aus der nichthydrolytischen Reaktion von Eisenacetylacetonat und 1,2-Hexandiol bei 250 °C erforderlich war.<sup>[198]</sup> Ionische Flüssigkeiten wurden auch bei der hydrothermalen Mikrowellensynthese von mehreren anderen Prototypen von Metalloxid-Nanostrukturen mit ganz unterschiedlichen Formen verwendet, z. B.  $\text{CuO}$  (Abbildung 7q),<sup>[199–201]</sup>  $\text{ZnO}$ ,<sup>[202]</sup>  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,<sup>[203]</sup>  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  und Eisenoxohydroxiden.<sup>[204,205]</sup>

### 3.3. Nichtoxidhalbleiter

Aus Nichtoxidhalbleitern bestehende Nanokristalle und Hybridnanokristalle (Übergangsmetallchalkogenide, -fluoride und -nitride sowie Metallphosphate) sind weithin bekannt für die einzigartige Größenabhängigkeit ihrer Leitfähigkeit, optischen Absorption und Photolumineszenz (was mit Größenquantisierungseffekten und der hohen Wahrscheinlichkeit von Strahlungsträgerrekombinationen an Bandkantenzuständen im Zusammenhang steht), während viele Metallfluoride und -phosphate gesuchte Wirtgitter sind, in denen Seltenerdmetalle äußerst enge Lichtemissionsbanden bei festen Wellenlängen erzeugen können. All diese Eigenschaften werden in optoelektronischen und Sensorgeräten sowie in der Biomedizin (z. B. optische Markierungen, tomographische Bildgebung) weit verbreitet genutzt. Außerdem zeigen Materialien wie Metallnitride und Metallphosphate thermische, elektrische und elektrochemische Eigenschaften, die für Anwendungen in der Energiespeicherung und -umwandlung von Nutzen sind.

Dieser Abschnitt fasst aktuelle Fortschritte in der MW-unterstützten Herstellung von Halbleiter-NKs und HNKs zusammen, mit dem Hauptaugenmerk auf Metallchalkogenidmaterialien, bei denen unter herkömmlichen Heizbedingungen bereits das höchste Maß an Synthesesteuerung erreicht wurde. Die bisher dokumentierten Ergebnisse belegen die beachtliche Syntheseflexibilität, die MW-unterstützte Routen gegenüber den traditionellen Verfahren ermöglichen. Dies resultiert z. B. in der Möglichkeit, a) eine breitere Vielfalt an Vorstufen zu nutzen (selbst kaum lösliche Verbindungen, die normalerweise für eine Transformation in hochwertige NKs durch herkömmliche kolloidale Ansätze ungeeignet sind), b) eine effizientere Reaktantenzersetzung und/oder alternative Reaktionswege zu begünstigen, c) das gewünschte Nukleationsereignis in kurzer Zeit und räumlich homogen bei Realisierung einer abrupten Volumenerhitzung zu induzieren sowie d) das Wachstum zu beschleunigen. Tabelle 6 fasst Reaktionsbedingungen, Produkteigenschaften und Hauptbildungsmechanismen von unter MW-Bedingungen hergestellten Halbleiter-NKs/HNKs zusammen. Repräsentative TEM-Beispiele von so hergestellten Nanostrukturen sind in den Abbildungen 8 und 9 wiedergegeben.

#### 3.3.1. Metallchalkogenid- und Chalkogen-Nanokristalle

Mikrowellenbestrahlung kann im Rahmen der bewährten metallorganischen Ansätze zur Synthese von fluoreszierenden CdX-Nanokristallen ( $\text{X} = \text{Se}, \text{S}, \text{Te}$ ) in heißen Alkan- und/oder Tensidmedien bei 180–280 °C erfolgen.<sup>[287–291]</sup> In früheren Studien zur Bildung von CdSe-NKs wurden zwei Ansätze verglichen: die Pyrolyse einer einzigen Vorstufe,  $\text{Li}_4[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SPh})_{16}]$ , in Hexadecylamin (HDA) in Gegenwart einer kleinen Menge einer ionischen Flüssigkeit, 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid ( $[\text{hmim}][\text{Cl}]$ ); sowie die Reaktion eines Cadmiumstearatkomplexes (der aus CdO und Stearinsäure erhalten wurde) mit Tetrabutylphosphinselenid (TBPSe) in Mischungen aus HDA und Tri-*n*-octylphosphinoxid (TOPO).<sup>[287]</sup> Die Synthesen erfolgten in speziellen, mit Druckgefäßen ausgestatteten MW-Reaktoren, wobei eine aktive Kühlung über komprimierte Luft nach anfänglichem Aufheizen eine Einstellung der Reaktionstemperatur auf einem konstanten Niveau bei einer beliebigen angelegten MW-Leistung sowie ein rasches Stoppen des Wachstumsprozesses ermöglichte, um gegebenenfalls eine Ostwald-Reifung zu verhindern. Es zeigte sich, dass die Gegenwart von stark MW-absorbierendem  $[\text{hmim}][\text{Cl}]$  und TOPO das Synthesergebnis gegenüber demjenigen bei üblichem konvektivem Heizen im Ölbad beträchtlich verändern konnte. Tatsächlich ließ sich die NK-Größe in Abhängigkeit von Temperatur und MW-Leistung ohne Weiteres in kurzer Zeit (< 20 min) in einem Größenbereich von 2–5 nm mit einem hohen Maß an Monodispersität ( $\sigma < 5\text{--}7\%$ ) einstellen, was aus der scharfen Excitonenabsorption und den engen Bandkanten-Photolumineszenzsignalen geschlossen wurde.<sup>[287–289]</sup> Übereinstimmend damit wurde berichtet, dass qualitativ hochwertige, größeinstellbare CdS-, CdSe-, CdTe- (Abbildung 8a–d), PbS- und PbSe-NKs (Abbildung 8h) in MW-transparenten, niedrig siedenden Alkanen unter autogenen Druckbedingungen hergestellt werden konnten, indem die Tatsache ge-



nutzt wurde, dass die MW-Energiekopplung bevorzugt an polarisierbaren Phosphin-Chalkogenid-Vorstufen erfolgt, deren Aktivierung ganz die entscheidenden Nukleations- und Wachstumsstadien dirigierte.<sup>[288–292]</sup> In allen genannten Fällen wurden beachtliche Vorteile nachgewiesen. Die Bestandteile wurden einfach bei etwa Raumtemperatur zusammen gemischt und anschließend gleichmäßig in verschlossenen Gefäßen mit Mikrowellen bestrahlt, ohne dass eine Heißinjektion von Vorstufen für eine Größenfokussierung nach der Nukleation erforderlich war, was sonst wegen der Schwierigkeit, die Reaktionsmischung rasch zu homogenisieren und Temperaturgradienten zu vermeiden, eine Hauptursache für fehlende Reproduzierbarkeit in herkömmlichen lyothermischen Synthesen ist.<sup>[63]</sup>

Monodisperse, ultradünne Nanostäbe und -drähte aus CdX und ZnX (X = S, Se) in hexagonaler Phase wurden innerhalb von 1–3 min mithilfe eines MW-unterstützten Prozesses in einer Lösungsumgebung aus DMF und langkettigen Alkylaminen synthetisiert (Abbildung 8e,f).<sup>[293]</sup> Als einzige Vorstufe für Metallsulfide wurden Metallethylxanthogenate eingesetzt, während zur Herstellung von Metallseleniden eine Mischung aus Metallacetat und Selenoharnstoff verwendet wurde. Womöglich verlief das anisotrope Wachstum der Stäbe/Drähte unidirektional entlang der *c*-Achse aus der Chalkogen-terminierten Spitze, was durch die bevorzugte Adsorption der sperrigen Alkylamine auf den

Seitenwänden in Längsrichtung sowie auf der gegenüberliegenden Kationen-terminierten Spitze begünstigt wurde.

Es wurden auch verschiedene Vorgehensweisen in wässrigen Medien entwickelt. Ausgehend von CdCl<sub>2</sub>- und NaHTe-Vorstufen und 3-Mercaptopropionsäure (MPA) als Stabilisator wurden 3.5 nm große CdTe-Nanokristalle durch eine zeitprogrammierte, zweistufige MW-Bestrahlung erhalten<sup>[294]</sup>. Zunächst wurden die NKs durch eine MW-induzierte Nukleation bei ca. 80 °C gebildet und anschließend bei höheren Temperaturen von 100–120 °C konstant bestrahlt, um das NK-Wachstum und das Ausheilen über Ostwald-Reifung unter konsequenter Beseitigung von kleineren, fehlerhaften Clustern zu begünstigen. Die so hergestellten NKs weisen beeindruckend enge Photolumineszenzbanden mit beträchtlicher Quantenausbeute (QA) von 30–68 % auf, die mit Thioglycolsäure (TGA) anstelle von MPA und unter photochemischen Behandlung nach der Synthese weiter bis auf 80–95 % erhöht werden konnte.<sup>[294,295]</sup>

Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S-Nanostäbe wurden durch zehnminütiges dielektrisches Erhitzen von wässrigen Lösungen aus Cadmiumacetat, Zinkacetat, Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>Na und Ethylendiamin-(EDA)-Ligand mit Mikrowellen bei 140–160 °C synthetisiert.<sup>[296]</sup> Die Nanostrukturen waren, je nach Zn/Cd-Zusammensetzung, in Bezug auf Durchmesser und Länge in einem Bereich von 5–10 nm bzw. 30–150 nm durchstimbar und wiesen eine durch sichtbares Licht aktivierte, photokatalyti-

**Tabelle 6:** Synthese von Nichttoxidalbleiter-NKs und -HNKs unter dielektrischem MW-Erhitzen. Die Tabelle gibt die wichtigsten experimentellen Bedingungen, die beteiligten Mechanismen und die wichtigsten Merkmale zu Größe und Morphologie der resultierenden Nanostrukturen sowie die wachstumssteuernden Faktoren an.<sup>[a]</sup>

Material	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmechanismus	relevante NK-Merkmale (Morphologie, Größenbereich, Größenstreuung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
CdS	CdCl <sub>2</sub> TAA	Thermolyse	H <sub>2</sub> O	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	aggregierte Kugeln 9 nm polydispers	20 min Rückfluss	[331]
CdS	Cd(OAc) <sub>2</sub> Thioharnstoff	Thermolyse	DMF	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	Kugeln < 5 nm polydispers	18 s 1 atm 80 °C	[332]
CdS	Cd(OAc) <sub>2</sub> Thioharnstoff	Thermolyse	DMF 1-Thioglyc	Ligand-unterstütztes Wachstum	Kugeln < 5 nm polydispers	50 s 1 atm	[333]
CdS	CdCl <sub>2</sub> Thioacetamid	Thermolyse	H <sub>2</sub> O NaCT, KOH	Lösungsmittel-unterstütztes Wachstum	aggregierte Kugeln ca. 20 nm	1 min 86 °C	[334]
CdS	[{Cd(apdte) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	Thermolyse	EDA	Ligand-unterstütztes Wachstum	Nanodrähte 5 × 50–100 nm polydispers	1 min Rückfluss	[335]
CdS	Cd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Thioacetamid	Thermolyse	H <sub>2</sub> O DNA, Tris-EDTA	Wachstum mit Polymertemplat	Nanodrähte 140–170 nm × 8–12 µm	60 s (intermittierend) 1 atm	[297]
CdS	Cadmium-ethylxanthogenat	Thermolyse	DMF Alkylamine	Tensid-unterstütztes Wachstum	Nanostäbe/ -drähte 1–1.5 nm × 5–450 nm σ = 10 %	0.5–3 min (400 W) > 1 atm	[293]
CdS	CdSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> S	Copräzipitation	H <sub>2</sub> O, Heptan, AOT	Wachstum in Micelltemplaten	Kugeln ca. 2.7 nm polydispers	4–550 min 1 atm 30–35 °C	[298, 299]



Tabelle 6: (Fortsetzung)

Material	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmecha- nismus	relevante NK-Merkmale (Morpho- logie, Größenbereich, Größenstreu- ung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
CdSe	Li <sub>4</sub> [Cd <sub>10</sub> Se <sub>4</sub> - (SPh) <sub>16</sub> ]	Thermolyse	HDA [hmim][Cl]	Tensid-unter- stütztes, IL-ge- triebenes Wachs- tum	Kugeln 2–5 nm $\sigma = 10\text{--}15\%$	30 s–10 min > 1 atm 90 °C	[287]
CdSe	CdO-SA TBPSe	Thermolyse	TOPO, HDA	Tensid-unter- stütztes, TOPO- Flüssigkeit-ge- triebenes Wachs- tum	Kugeln 2–5 nm $\sigma = 10\text{--}15\%$	30 s > 1 atm 160–240 °C	[287]
CdSe	CdO-OLAC TOPSe	Thermolyse	Diesel, Glyc	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	unregelmäßige Kugeln ca. 2 nm polydispers	30 s–5 min 1 atm 50–140 °C	[336]
CdSe PbSe Cu <sub>2–x</sub> Se,	CdSO <sub>4</sub> Pb(OAc) <sub>2</sub> Cu(OAc) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> SeSO <sub>3</sub>	Thermolyse	H <sub>2</sub> O NTA	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	agglomerierte Kugeln ca. 5 nm polydispers	0.5 min 1 atm Rückfluss	[337]
CdX (X=S, Se, Te)	CdSA TOPS, TOPSe oder TOPTe	Thermolyse	Pentan, Heptan, Octan, Decan HAD	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln, Ellipsoide 4–6 nm $\sigma = 6\text{--}12\%$	18 min > 1 atm 220–240 °C	[288–290]
CdSe	Cd(OAc) <sub>2</sub> Se	Thermolyse	EG	Polyol-unter- stütztes Wachs- tum	kugelförmige Aggregate aus winzi- gen Clustern 6–7 nm	60 min Rückfluss	[338]
CdSe	Cd(OAc) <sub>2</sub> Se	Thermolyse Lösungsmittel-ge- triebene Reduktion	Cyclohexanon	Lösungsmittel- unterstütztes Wachstum	aggregierte Kugeln 3–6 nm	0.5–15 min 1 atm 145 °C	[339]
CdSe	Cd(OAc) <sub>2</sub> Selenoharn- stoff	Thermolyse	DMF Alkylamine	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	Nanostäbe 2 nm × 4 nm polydispers	0.5–3 min > 1 atm	[293]
CdSe	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Se	Thermolyse	Glyc, OLAC, PVP, CTAB	Ligand-/Poly- mer-unterstütz- tes Wachstum;	Multipoden 1–2 µm polydispers	10 min 1 atm 150 °C	[340]
CdTe	CdCl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> NaBH <sub>4</sub>	NaBH <sub>4</sub> -, MPA-ge- triebene Reduktion	H <sub>2</sub> O TSC, MPA	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	unregelmäßige Kugeln ca. 3 nm	10–40 min > 1 atm 80–140 °C	[341]
CdTe	CdCl <sub>2</sub> NaHTe	Thermolyse	H <sub>2</sub> O MPA oder TGA	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln < 5 nm $\sigma < 10\%$	15–120 s/10– 60 min > 1 atm 80–120 °C	[294, 295, 342]
CdTe	CdO TeTBP	Thermolyse	ODE TDPA	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln ca. 4.4 nm $\sigma = 5\text{--}10\%$	1–90 min 1 atm 180–280 °C	[291]
CdZnSe	Cd(OAc) <sub>2</sub> Zn(OAc) <sub>2</sub> Se	EG-getriebene Re- duktion	EG NaOH	Polyol-unter- stütztes Wachs- tum	aggregierte Kugeln ca. 6 nm polydispers	60 min MW-Zyklen (21 s an/9 s aus) Rückfluss	[343]
Mn:ZnSe@- ZnS	Kern: Cd(OAc) <sub>2</sub> , Se, NaBH <sub>4</sub> , MnCl <sub>2</sub> Schale: Na <sub>2</sub> S, Zn(OAc) <sub>2</sub> Hexamethyldi- silathian	Thermolyse Copräzipitation	H <sub>2</sub> O Natriumoleat H <sub>2</sub> O, MPA	Tensid-unter- stütztes Wachstum mit zwei Impfstufen	Kugeln ca. 6 nm $\sigma = 15\text{--}20\%$	40 min 12 atm 170 °C 5 min 1 atm 70 °C	[329]
CdSe@ZnS	Kern: CdSA, Se Schale: Zn(Un) <sub>2</sub> , CySCN	Thermolyse	TOPO, TOP, SA, HDA Octylamin	Tensid-unter- stütztes Eintopf-Wachs- tum mit zwei Impfstufen	Kugeln < 5 nm polydispers	30–120 s 1 atm 5 MW-Zyklen (30 s an/2 min aus)	[324]

**Tabelle 6:** (Fortsetzung)

Material	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmecha- nismus	relevante NK-Merkmale (Morpho- logie, Größenbereich, Größenstreu- ung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
CdSe@ZnS	Kern: Cd(OAc) <sub>2</sub> , Se Schale: Zn(Et) <sub>2</sub> Hexamethyldi- silathian	Thermolyse	TOPO, TOP, HDA NMP, Butyl- amin, MPA	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum mit zwei Impfstufen	Kugeln 2–6 nm $\sigma = 10\text{--}15\%$	1–5 min 1 atm 145–150 °C 5 min 1 atm 70 °C	[328]
CdSe@ZnS	Kern: CdCl <sub>2</sub> , Se Schale: HMTD, ZnCl <sub>2</sub>	Thermolyse	H <sub>2</sub> O, MPA, NaOH, NaBH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> OH	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum mit zwei Impfstufen	aggregierte Kugeln < 5 nm polydispers	10 s 45–120 min 140–170 °C	[325]
CdTe@CdS	Kern: CdCl <sub>2</sub> , NaHTe Schale: CdCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S	Thermolyse	H <sub>2</sub> O, MPA H <sub>2</sub> O, MPA H <sub>2</sub> O, MPA	Tensid-unter- stütztes Wachstum mit zwei Impfstufen	Kugeln	1 min 100 °C 5–3 min 100–120 °C	[325]
CdTe@CdS@- ZnS	Kern: CdCl <sub>2</sub> , NaHTe Schale 1: CdCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S Schale 2: ZnCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S	Thermolyse	H <sub>2</sub> O, MPA H <sub>2</sub> O, MPA H <sub>2</sub> O, MPA	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum mit drei Impfstufen	Kugeln 3–5 nm	1 min, 100 °C 5 min, 100 °C 5 min, 60 °C	[327]
Cu <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TAA	Thermolyse	H <sub>2</sub> O SDS	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	Nanostäbe 5 nm × 50 nm	20 min Rückfluss	[344]
CuS	Cu(OAc) <sub>2</sub> Thioacetamid	Thermolyse	H <sub>2</sub> O FA	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	unregelmäßige Kugeln 5–10 nm	20 min Rückfluss	[345]
CuInS <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub> , InCl <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> S	Thermolyse	H <sub>2</sub> O MAA	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln 3 nm	30 min 90 °C	[346]
CuInS <sub>2</sub>	CuI, InCl <sub>3</sub> S	Thermolyse	OLAM	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	unregelmäßige Kugeln 3–10 nm polydispers	20–30 min > 1 atm 120–220 °C	[303]
CuInS <sub>2</sub>	[(P <sub>i</sub> Bu) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> - CuIn(SEt) <sub>4</sub> ] oder [(PPh) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> CuIn- (SEt) <sub>4</sub>	Thermolyse	DOP Hexanthiol	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln 3–5.2 nm	20–30 min 1 atm 140–170 °C	[302]
CuInSe <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub> , InCl <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> Se	Thermolyse	H <sub>2</sub> O MAA	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln 4.5 nm	30 min 90 °C	[347]
CuInSe <sub>2</sub>	CuCl, In, Se	TEG-getriebene Re- duktion	TEG	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	unregelmäßige Kugeln ca. 83 nm	60 min Rückfluss	[304]
CuInS <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub> , InCl <sub>3</sub> Se	Thermolyse	EDA	Ligand-unter- stütztes oder Impfkristall-un- terstütztes Wachstum	Plättchen, Stäbe 20–50 nm × 2–5 µm polydispers	5–30 min 1 atm 180 °C	[300]
CuInTe <sub>2</sub>	CuCl, In, Te	TEG-getriebene Re- duktion	TEG	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	unregelmäßige Kugeln ca. 94 nm	60 min 1 atm Rückfluss	[347]
CuIn <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> S <sub>2</sub>	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Cu(µ- SEt) <sub>2</sub> In(SEt) <sub>2</sub> ], [(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Cu(µ- SEt) <sub>2</sub> Ga(SEt) <sub>2</sub> ]	Thermolyse	Benzylacetat, 1,2-Ethandi- thiol	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	aggregierte Kugeln 2.9–4.3 nm polydispers	60 min 1 atm 160–240 °C	[301]
Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>4</sub>	CuCl <sub>2</sub> Sn, Se	Polyol-getriebene Reduktion	PEG	Polyol-unter- stütztes Wachs- tum	unregelmäßige Aggregate 30–50 nm polydispers	120 min 1 atm Rückfluss	[348]
PbS	Pb(OAc) <sub>2</sub> S	Polyol-getriebene Reduktion	PEG	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	unregelmäßige Kugeln 20–30 nm polydispers	20 min 1 atm Rückfluss	[349]

Tabelle 6: (Fortsetzung)

Material	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmecha- nismus	relevante NK-Merkmale (Morpholo- gie, Größenbereich, Größenstreu- ung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
PbS	Pb(OAc) <sub>2</sub> Thioharnstoff	Thermolyse	EtOH oder H <sub>2</sub> O EG oder PEG	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	kugelförmig, rechteckig, ohrenartig oder hexapodal	30 min 30-s-MW-Zyklen (9 s an/21 s aus) Rückfluss	[350–352]
PbS	Pb(OAc) <sub>2</sub> S	Thermolyse	EtOH NaOH	Lösungsmittel- unterstütztes Wachstum	annähernd kugelförmig ca. 10 nm	20 min 30-s-MW-Zyklen (6 s an/24 s MW aus) Rückfluss	[353]
PbSe	Pb(OAc) <sub>2</sub> Selenoharn- stoff	Thermolyse	Phenylether, DMF OLAC	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	Polyeder, Würfel 5–15 nm $\sigma = 5\text{--}10\%$	1 min 3 atm 160 °C	[292]
ZnS	Zn(OAc) <sub>2</sub> TAA	Thermolyse	H <sub>2</sub> O	Lösungsmittel- unterstütztes Wachstum	geclusterte Kugeln < 100–300 nm polydispers	15 min Rückfluss	[354]
ZnS	Zn(OAc) <sub>2</sub> Thioharnstoff	Thermolyse	DMF PVP	Polymer-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln ca. 7 nm polydispers	1–12 min 30-s-MW-Zyklen (9 s an/21 s MW aus) 1 atm	[355]
ZnS	Zinkethyl- xanthogenat	Thermolyse	DMF Alkylamine	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	Nanostäbe/ -drähte 1–1.5 nm × 5–450 nm $\sigma = 5\text{--}10\%$	0.5–3 min (400 W) > 1 atm	[293]
ZnSe	Zn(OAc) <sub>2</sub> Se	Thermolyse	TBP Alkylamine	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	aggregierte Kugeln (Ellipsoide 20–500 nm polydispers	20 min > 1 atm 180 °C	[356]
ZnSeS	ZnCl <sub>2</sub> NaHSe MPA	Thermolyse	H <sub>2</sub> O MPA	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln ca. 5 nm	55 min > 1 atm 140 °C	[357]
ZnSe	Zn(OAc) <sub>2</sub> Selenoharn- stoff	Thermolyse	DMF Alkylamine	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	Nanostäbe/ -drähte 1–1.5 nm × 5–450 nm $\sigma = 6\text{--}12\%$	0.5–3 min (400 W) > 1 atm	[293]
Zn <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> S	Zn(OAc) <sub>2</sub> , Cd(OAc) <sub>2</sub> , (Et) <sub>2</sub> NCS <sub>2</sub> Na	Thermolyse	H <sub>2</sub> O EDA	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	Nanostäbe 5–10 nm × 30–150 nm polydispers	10 min > 1 atm 140–160 °C	[296]
HgS	Hg(OAc) <sub>2</sub> Thioharnstoff	Thermolyse	EtOH oder THF oder DMF oder H <sub>2</sub> O	Lösungsmittel- unterstütztes Wachstum	aggregierte Kugeln 8–23 nm polydispers	10 min 30-s-MW-Zyklen (6 s an/24 s MW aus) Rückfluss	[358]
HgTe	Hg(OAc) <sub>2</sub> Te	Thermolyse	EDA	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	unregelmäßige Formen 40 nm polydispers	120 min Rückfluss	[359]
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Thioharnstoff Glutathion	Thermolyse	H <sub>2</sub> O FA, Proteine, Peptide	Ligand-/Biomo- lekül-unterstütz- tes Wachstum	Nanostäbe/-drähte 10–30 nm × 200–900 nm polydispers	20 min > 1 atm 120–160 °C	[307, 360]
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	BiONO <sub>3</sub> Se	EG-getriebene Re- duktion	EG NaOH	Polyol-unter- stütztes Wachs- tum	gurkenartig 50 × 300 nm	30 min 30-s-MW-Zyklen (21 s an/9 s aus) Rückfluss	[361]
MoSe <sub>2</sub>	Mo(CO) <sub>6</sub> Se	EG-getriebene Re- duktion	EG	Polyol-unter- stütztes Wachs- tum	Aggregate 100–400 nm	60 min 1 atm Rückfluss	[362]

Tabelle 6: (Fortsetzung)

Material	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmecha- nismus	relevante NK-Merkmale (Morpholo- gie, Größenbereich, Größenstreu- ung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
Se	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub> -getriebene Reduktion	EDA NaBH <sub>4</sub>	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum	Nanostäbe 30–150 nm × 1–2 µm polydispers	60 min > 1 atm 80–160 °C	[363]
Te	TeO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	Additiv-getriebene Reduktion	[hmim][BF <sub>4</sub> ] PVP NaBH <sub>4</sub> Zucker	Polymer- und Ionen-unter- stütztes Wachs- tum	Nanostäbe/-drähte 15–40 nm × 100–700 nm σ = 20–30 %	10 min > 1 atm 80–180 °C	[305, 307]
Te	Na <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	Additiv-getriebene Reduktion	H <sub>2</sub> O PVP (polyAA oder CTAB) NH <sub>4</sub> OH, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ODE OLAC	Polymer-/Tensid- getriebenes Wachstum Ostwald-Reifung	Nanostäbe, Nanodrähte 20 nm × 2–10 µm	15 min > 1 atm 150 °C	[306]
NaYF <sub>4</sub> :M (M=Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Tm)	Na(TFA) <sub>3</sub> , Y- (TFA) <sub>3</sub> , Yb- (TFA) <sub>3</sub> , Er- (TFA) <sub>3</sub> , Tm(TFA) <sub>3</sub>	Thermolyse	OLAC	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	Würfel, Kuboktaeder ca. 10 nm σ = 5–10 %	5 min 1 atm 290 °C	[308]
KMgF <sub>3</sub> KMgF <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub> , CF <sub>3</sub> COOH Tb(TFA) <sub>3</sub>	Thermolyse	OLAC, OLAM	Tensid-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln, Plättchen ca. 10 nm Nanostäbchen 5 × 100–200 nm σ = 5–10 %	30 min 1 atm 290 °C	[309]
GdF <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>	Gd(TFA) <sub>3</sub> Eu(TFA) <sub>3</sub>	Thermolyse	EG [bmim][BF <sub>4</sub> ]	Polyol- und Ionen-unter- stütztes Wachs- tum	aggregierte, unregelmäßige Kugeln ca. 6 nm polydispers	15 min 1 atm 120 °C	[310]
LaF <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> F	Thermolyse	EG	Polyol-unter- stütztes Wachs- tum	aggregierte, unregelmäßige Kugeln ca. 4.5 nm polydispers	20 s 1 atm 80–120 °C	[84]
GaInP InP	In(OAc) <sub>3</sub> Ga(PENT) <sub>3</sub> (TMS) <sub>3</sub> P	Thermolyse	ODE, Decan HDDA	HDDA-unter- stütztes Wachs- tum	Kugeln < 4 nm monodispers	30 s–15 min 1 atm < P < 6 atm 280 °C	[287]
InP	In-palm (TMS) <sub>3</sub> P	Thermolyse	Decan [hmim][BF <sub>4</sub> ] oder [hmim][PF <sub>6</sub> ] oder [hmim][Cl] oder [hmim][Cl]	Ionen-unter- stütztes In-situ- Oberflächenät- zen	Kugeln 2.7 nm monodispers	1–25 min + 15 min > 1 atm 280 °C	[312]
LaPO <sub>4</sub> : RE (RE=Ce <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> )	LaCl <sub>3</sub> , CeCl <sub>3</sub> , TbCl <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Thermolyse	EtOH, DMSO, DMF Py, (MeBu <sub>3</sub> N)- (SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N)	Lösungsmittel- Ionen-unter- stütztes Wachs- tum	agglomerierte Kugeln 9–12 nm polydispers	10 s 10 <sup>-2</sup> mbar 300 °C	[313–316]
LaPO <sub>4</sub> : RE (RE=Ce <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> )	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ce- (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Thermolyse	H <sub>2</sub> O HNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Ionen-unter- stütztes Wachs- tum	Nanostäbe 6–30 × 400 nm	20 min 1 atm Rückfluss	[318]
LaPO <sub>4</sub> : RE (RE=Ce <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> )	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Tb- (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Thermolyse	EG NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Polyol-unter- stütztes Wachs- tum	Nanostäbe 10–15 × 60–70 nm monodispers	20 s 1 atm 110 °C	[84]
LaPO <sub>4</sub> :RE (RE=Eu <sup>3+</sup> , Li <sup>3+</sup> )	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , LiNO <sub>3</sub>	Thermolyse	H <sub>2</sub> O EDTA, CTA, NH <sub>4</sub> OH, NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Ligand-unter- stütztes Wachs- tum Kalzinierung für Kristallisierung erforderlich	geclusterte Kugeln ca. 100 nm	30 min 1 atm 80 °C	[317]



Tabelle 6: (Fortsetzung)

Material	Vorstufen	Reaktionstyp	Lösungsmittel Additive	Bildungsmecha- nismus	relevante NK-Merkmale (Morpho- logie, Größenbereich, Größenstreu- ung)	Synthesedauer Temperatur Druck	Lit.
LiMePO <sub>4</sub> (Me=Mn, Fe, Co, Ni)	LiOH, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Mn(OAc) <sub>2</sub> , Fe(OAc) <sub>2</sub> , Co(OAc) <sub>2</sub> , Ni(OAc) <sub>2</sub>	Thermolyse und Lö- sungsmittel-Reduk- tion	TEG H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> OH	Polyol-unter- stütztes Wachs- tum	nanodaumenartig < 500 nm polydispers	5–15 min > 1 atm 300 °C	[319– 321, 323]

[a] Abkürzungen: AOT = Natriumbis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat; APDTC = 1-Pyrrolidindithiocarbonsäure-Ammoniumsalz; [bmim][BF<sub>4</sub>] = 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat; [BuPy][BF<sub>4</sub>] = N-Butylpyridiniumtetrafluorborat; CdSA = Cadmiumstearat; CTA = Citronensäure; CTAB = Cetyltrimethylammoniumbromid; CySCN = Cyclohexylisothiocyanat; Diesel = kommerzielles Diesel; DMF = N,N'-Dimethylformamid; DOP = Dioctylphthalat; EG = Ethylenglycol; EDA = Ethylendi-amin; Et = Ethyl; EtOH = Ethanol; FA = Formaldehyd; Glyc = Glycerin; HDA = Hexadecylamin; [hmim][Cl] = 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid; [hmim][BF<sub>4</sub>] = 1-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat; HMTD = Hexamethyldisilthian; iBu = iso-Butyl; In-palm = Indiumpalmitat; MAA = Mercaptoessigsäure; [MeBu<sub>3</sub>N]·[(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N] = Tributylmethylammoniumtriflylimid; MPA = 3-Mercaptopropion; NaCT = Natriumcitrat; NMP = 1-Methyl-2-pyrrolidon; NTA = Kaliumnitrilotriacetat; ODE = 1-Octadecen; OLAC = Ölsäure; OLAM = Oleylamin; OAc = Acetat; polyAA = Polyacrylsäure; PAA = poröse anodische Aluminiumdioxidmembran; PEG = Polyethylenglycol; Ph = Phenyl; PPA = Polyphosphorsäure; PVP = Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon); SA = Stearinsäure; SDS = Natriumdodecylsulfat; THF = Tetrahydrofuran; TEG = Triethylenglycol; TDPA = Tetracyclphosphonsäure; HDDA = 1-Hexadecansäure; TFA = Trifluoracetat; TOP = Tri-n-octylphosphin; TBP = Tri-n-butylphosphin; TOPO = Tri-n-octylphosphinoxid; TSC = Trinatriumcitrat-Dihydrat; 1-thioglyc = 1-Thioglycerin; TBP = Tri-n-butylphosphin; TAA = Thioacetamid; (TMS)<sub>3</sub>P = Tris(trimethylsilyl)phosphin; Zn(Un)<sub>2</sub> = Zinkundecylenat; Ga(PENT)<sub>3</sub> = Gallium(III)-2,4-pentandionat

sche Aktivität auf, die über den Methylorangeabbau be-  
stimmt wurde.

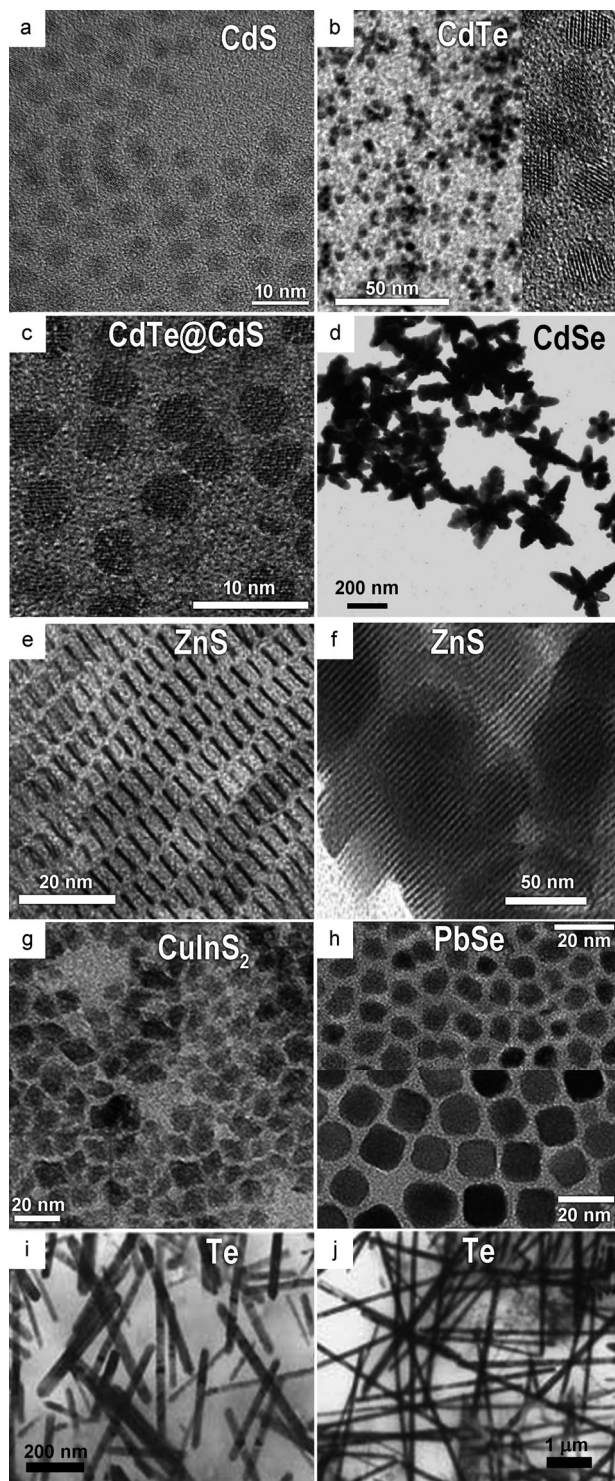
Darüber hinaus wurde über eine sehr schnelle Synthese  
(in 60 s) von elektrisch leitfähigen CdS-Nanodrähten mit  
Durchmessern von 140–170 nm und Längen von 8–12 µm  
berichtet, an der eine intermittierende MW-Behandlung von  
wässrigem Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Thioacetamid in Gegenwart von  
DNA-Molekülen beteiligt war, wobei die DNA als Templat  
und Stabilisierungsmittel fungierte.<sup>[297]</sup>

Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen als begrenzende Reakto-  
ren für die Herstellung von CdS-Nanokristallen wurden  
ebenfalls untersucht.<sup>[298,299]</sup> Dabei wurden genau abgemessene  
Volumina von Wasser/Heptan/Natriumbis(2-ethylhexyl)sul-  
fosuccinat(AOT)-Mischungen, die jeweils entweder CdSO<sub>4</sub>-  
oder Na<sub>2</sub>S-Vorstufen enthielten, bei (35 ± 2) °C vermischt und  
4–50 min mit Mikrowellen bestrahlt. Die Überwachung des  
Reaktionsverlaufs mit kombinierter UV/Vis- und FTIR-  
Spektroskopie ergab, dass die Bildung der CdS-NKs wegen  
des durch Mikrowellen begünstigten, schnelleren Reaktan-  
tenuaustauschs in den wässrigen Pools beschleunigt wurde und  
der Wachstumsprozess inhibiert wurde, nachdem die NKs  
wegen der MW-getriebenen Schrumpfung der Micellenkerne  
die obere Größenbeschränkung von etwa 2.7 nm erreich-  
ten.<sup>[298]</sup> Die Verstärkung der Lumineszenz der CdS-NKs  
wurde vorläufig der unter MW-Bestrahlung erzeugten, was-  
serfreien Umgebung zugeschrieben.

MW-Bestrahlung wurde auch genutzt, um die Synthese  
von NKs mit komplexer chemischer Zusammensetzung zu  
erleichtern. Frühe Versuche, die den Nutzen der Mikrowellen  
bei der Herstellung von Halbleitermaterialien belegten, rei-  
chen zurück bis zur Festkörpersynthese von CuInS<sub>x</sub>Se<sub>2-x</sub>- und  
CuInSe<sub>x</sub>Te<sub>2-x</sub>-Materialien aus Mischungen von elementarem  
Cu, In und Chalkogenvorstufen.<sup>[300]</sup> Hierbei wurde Cu wegen  
seiner höheren Leitfähigkeit und der geringen dielektrischen  
Verluste von In rasch durch die Mikrowellen erhitzt, was zum  
Schmelzen von In führte. Daher konnten X (X = S, Se, Te)  
und Cu miteinander unter Bildung von CuX und/oder Cu<sub>2</sub>X  
reagieren, in denen das Cu gelöst werden konnte. Die exo-

therme Reaktion bot ausreichend Wärme, um das System in  
einem ständig geschmolzenen Zustand zu halten, wodurch  
letztlich feste Lösungen aus metastabilen Volumenphasen  
erzeugt wurden, die durch eine herkömmliche, thermisch  
unterstützte Präparation ausgeschlossen waren.<sup>[300]</sup>

Einige Beispiele für die Synthese ternärer und quaternärer  
Chalkopyrithalbleiter-Nanokristalle mithilfe MW-unter-  
stützter Flüssigphasensynthese sind ebenfalls erwähnens-  
wert.<sup>[301–303]</sup> In einem Beispiel wurden agglomerierte  
CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>-NKs (0 ≤ x ≤ 1) hergestellt, indem [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cu-  
(µ-SET)<sub>2</sub>In(SET)<sub>2</sub>]- und [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cu(µ-SET)<sub>2</sub>Ga(SET)<sub>2</sub>]-Verbin-  
dungen in Benzylacetat und 1,2-Ethandithiol miteinander  
umgesetzt wurden, wobei die Mischung bei gewählten Re-  
aktionstemperaturen von 160–240 °C eine Stunde lang be-  
strahlt wurde.<sup>[301]</sup> Unter diesen experimentellen Bedingungen  
wurde eine präzise Steuerung der Stöchiometrie und Band-  
lücke für Nanokristalle in einem Größenbereich von 2.5–  
4.5 nm erzielt. Nano- bis mikrometergroße CuInSe<sub>2</sub>-Nano-  
kristalle mit verschiedenen Formen wurden durch MW-un-  
terstützte solvothermale Synthesen in EDA erhalten.<sup>[304]</sup> Die  
NK-Entwicklung wurde durch die In-situ-Bildung von Na-  
nokristallkeimen verschiedener Arten gesteuert. Plattenarti-  
ge Morphologien entstanden aus Cu-Keimen beim Erhitzen  
einer Mischung aus gemeinsam in EDA gelöstem Se-Pulver,  
CuCl<sub>2</sub> und InCl<sub>3</sub> mit Mikrowellen; stabartige Partikel bilde-  
ten sich durch das Kombinieren einer mit Mikrowellen vor-  
behandelten EDA/Se-Lösung, in der sich durch Lösen und  
Neukristallisieren der Se-Pulver längliche Se-Keime in tri-  
gonaler Phase gebildet hatten, mit den anderen Vorstufen. Es  
wurde ein Reaktionsmechanismus ähnlich dem für die Fest-  
körpersynthese<sup>[300]</sup> vorgeschlagen, nach dem auf die anfäng-  
liche Bildung einer gewählten Metallselenidspezies die Auf-  
lösung der verbliebenen Amino-Metall-Komplexe in dieser  
Spezies folgt. CuInS<sub>2</sub>-NKs mit Größen von 3–10 nm wurden  
dagegen erhalten, indem die MW-Bestrahlung mit einer eta-  
blierten, nichtwässrigen Route kombiniert wurde, die auf der  
gemeinsamen Reaktion von Kupfer- und Indiumhalogeniden



**Abbildung 8.** Beispiele für unter MW-Bestrahlung präparierte Halbleiter-NKs und -HNKs. a) TEM-Aufnahme von kugelförmigen CdS-NKs, hergestellt nach Lit. [289]; b) TEM-Aufnahmen von monodispersen, kugelförmigen CdTe-NKs, hergestellt nach Lit. [291] (der rechte Teil zeigt eine hochaufgelöste TEM-Übersicht der gleichen Probe); c) TEM-Aufnahme von kugelförmigen CdTe@CdS-Kern-Schale-HNKs, hergestellt nach Lit. [326]; d) TEM-Aufnahmen von CdSe-Multipoden, hergestellt nach Lit. [340]; e), f) ZnS-Nanostäbe und -drähte, erhalten nach Lit. [293]; g) TEM-Aufnahme von unregelmäßig kugelförmigen CuInS<sub>2</sub>-NKs, hergestellt nach Lit. [303]; h) polyedrische PbS-NKs (oben) und würfelförmig geformte PbS-NKs (unten), hergestellt nach Lit. [292]; i, j) TEM-Aufnahmen von Te-Nanostäben und Nanodrähten, hergestellt nach Lit. [305].

mit elementarem Schwefel in OLAM bei 120–220 °C basierte (Abbildung 8 g).<sup>[303]</sup>

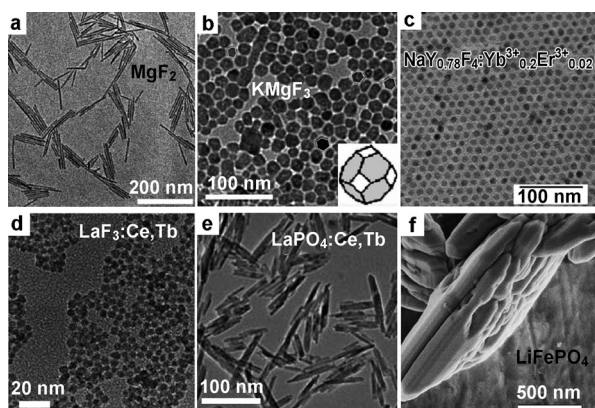
Einkristalline Te-Nanostäbe/Nanodrähte in hexagonaler Phase (Abbildung 8 i, j) mit einstellbaren Durchmessern und Längen (15–40 nm × 100–700 nm) wurden beim Erhitzen einer Mischung aus TeO<sub>2</sub>, NaBH<sub>4</sub> und PVP in der ionischen Flüssigkeit *N*-Butylpyridiniumtetrafluoroborat ([BuPy][BF<sub>4</sub>]) bei 180 °C in einem Mikrowellengerät erhalten.<sup>[305]</sup> Kontrollexperimente lassen darauf schließen, dass MW-Erhitzen und das [BuPy][BF<sub>4</sub>] eine entscheidende Rolle bei der Beschleunigung des Wachstumsprozesses und dem Gewährleisten einer anisotropen Entwicklung von Te oberhalb einer Temperaturschwelle spielen, und zwar wahrscheinlich wegen der Neigung der [BuPy]<sup>+</sup>-Kationen, an die parallel zur *c*-Achse ausgerichteten Kristallflächen zu koordinieren. Ultralange einkristalline Te- und Se-Nanodrähte (Abbildung 8 i) mit Durchmessern um 20 nm und Längen bis in den zweistelligen Mikrometerbereich, die UV/Vis-Lumineszenz zeigten, wurden über unterschiedlich modifizierte, MW-unterstützte TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Reduktionswege erhalten.<sup>[305–307]</sup> Der Wachstumsprozess erwies sich als stark von den Reaktionsparametern abhängig, z. B. der Menge an Stabilisierungs- und Reduktionsmitteln, dem pH-Wert, der Reaktionsdauer und der Wahl zusätzlicher Stabilisatoren (z. B. CTAB, PVP).

### 3.3.2. Metallfluorid-Nanokristalle

Monodisperse und stark lumineszierende, aufwärtskonvertierende Nanokristalle auf Basis einer mit Yb<sup>3+</sup> und Er<sup>3+</sup> oder Yb<sup>3+</sup> und Tm<sup>3+</sup> codotierten, kubischen NaYF<sub>4</sub>-Phase und mit Yb<sup>3+</sup> bzw. Er<sup>3+</sup> codotierten, tetragonalen Na<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>YF<sub>4</sub>-Phase wurden kürzlich nach einem MW-unterstützten Verfahren in ODE/OLAC-Mischungen bei 290 °C hergestellt.<sup>[308]</sup> Die NKs entstanden aus Trifluoacetatmetallsalz-Vorstufen, die einen hohen MW-Absorptionskoeffizienten aufweisen und sich daher rasch thermisch zersetzten, was zu einer Freisetzung der Fluoridspezies führte. Das Variieren der Dotierungsspezies, die zugleich dazu dienten, an die Oberfläche zu adsorbieren, ermöglichte eine Schaltung der NK-Struktur zwischen der kubischen und der tetragonalen Phase, wobei sich auch Formen zwischen der kuboktaedrischen und der kubischen Gestalt entwickelten (Abbildung 9 c).

Metalltrifluoacetat-Vorstufen wurden auch in OLAC- und OLAM-Tensid-haltigen Lösungsmitteln eingesetzt, um maßgeschneiderte NKs auf Magnesiumfluoridbasis zu synthetisieren.<sup>[309]</sup> Beim Variieren des OLAC/OLAM-Verhältnisses wurden annähernd monodisperse kugelförmige und/oder plättchenartige NKs der kubischen KMgF<sub>3</sub>-Phase sowie Nanostäbe der tetragonalen MgF<sub>2</sub>-Phase erhalten (Abbildung 9 a, b). Die Untersuchung des Wachstumsmechanismus ließ darauf schließen, dass zwischen den K<sup>+</sup>-Ionen und den OLAM-Molekülen sowie zwischen den Mg<sup>2+</sup>-Ionen und den OLAC-Molekülen jeweils spezifische koordinierende Wechselwirkungen auftraten, was die drastische Auswirkung der Tensidzusammensetzung auf die letztlich gebildete Kristallphase und Produktgestalt erklärt. Nach der gleichen Synthesstrategie wurden bis zu 5 % Tb<sup>3+</sup>-Ionen in einem KMgF<sub>3</sub>-Gitter aufgenommen, ohne die Morphologie der Wirtnanokristalle zu verändern.<sup>[309]</sup> In noch einem weiteren Beispiel





**Abbildung 9.** a) und b) TEM-Aufnahmen von  $\text{MgF}_2$ -Nanostäben bzw. trunkierten  $\text{KMgF}_3$ -Nanooktadern, hergestellt nach Lit. [309]; c) TEM-Aufnahme von hexagonal geformten  $\text{NaY}_{0.78}\text{F}_4:\text{Yb}^{3+}_{0.2}\text{Er}^{3+}_{0.02}\text{Ce}^{3+}$ -NKS, angepasst nach Lit. [308]; d) und e) TEM-Aufnahmen von kugelförmigen  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codotierten  $\text{LaF}_3$ -NKS bzw.  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codotierten  $\text{LaPO}_4$ -Nanostäbchen, hergestellt nach Lit. [84]; f) REM-Abbildung einer Seitenansicht von plattenartig geformten  $\text{LiFePO}_4$ -Mesokristallen, hergestellt nach Lit. [323].

wurde das dielektrische Mikrowellenheizen für eine schnelle und effiziente Herstellung von aggregierten, etwa 6 nm großen,  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten  $\text{GdF}_3$ -NKS mit einer Quanteneffizienz von bis zu 145 % eingesetzt, wobei  $\text{Gd}(\text{OAc})_3$ - und  $\text{Eu}(\text{OAc})_3$ -Salze als Vorstufen in  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  Verwendung fanden.<sup>[310]</sup> Die ionische Flüssigkeit wirkte dabei nicht nur als Synthesemedium, sondern spielte über die Zersetzung des  $\text{BF}_4$ -Anions auch eine Rolle als Fluoridquelle.

### 3.3.3. Metallphosphid/-phosphat-Nanokristalle

Die kolloidale Synthese von fluoreszierenden III-V-Metallphosphiden gilt wegen der hochkovalenten Natur ihrer Gitter seit jeher als anspruchsvoll und im Allgemeinen zeitaufwändig, da eine hohe Kristallinität und strukturelle Perfektion an der Oberfläche nur schwer erreichbar sind. Monodisperse sphärische  $\text{InGaP}$ - und  $\text{InP}$ -Nanokristalle mit Größen bis zu ca. 4 nm wurden durch eine Hexadecansäure-unterstützte Pyrolyse von Indiumacetat, Gallium-2,4-pentandionat und Tris(trimethylsilyl)phosphin in Alkanlösungsmitteln bei 280 °C erhalten.<sup>[287]</sup> Die Autoren nahmen an, dass die direkte Kopplung des MW-Felds an die Vorstufen und eine effiziente Gitterausheilung unter Druck- und Supererhitzungsbedingungen für die Größenfokussierung verantwortlich waren. Es kam dabei zu einer äußerst raschen Bildung (in unter 7 min) hochwertiger Nanokristalle mit einer scharfen Excitonenabsorption und Photolumineszenz-Quantenausbeuten von bis zu 9–15 % für  $\text{InGaP}$ , ohne dass nach der Synthese ein chemisches Ätzen zum Entfernen von Oberflächenstörstellen (Phosphorfehlstellen) erfolgen musste.<sup>[311]</sup> Eine Modifizierung des Ansatzes durch Zugabe einer fluorierten ionischen Flüssigkeit wie 1-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat ( $[\text{hmim}][\text{BF}_4]$ ) führte zu 2.7 nm großen  $\text{InP}$ -NKS, deren Photolumineszenz-Quantenausbeute von ca. 4 % (in Abwesenheit des Additivs) auf annähernd 47 % stieg.<sup>[312]</sup>  $[\text{hmim}][\text{BF}_4]$  wirkte dabei nicht nur als Super-

erhitzungsmittel, sondern diente wegen der Freisetzung von  $\text{F}^-$ -Ionen bei der MW-getriebenen Zersetzung auch als ein Ätzmittel für die wachsenden NKS. Die Natur und Konzentration der gewählten ionischen Flüssigkeit beeinflussten die QA beträchtlich.

Verschieden modifizierte, durch Mikrowellen beschleunigte Ansätze zur Synthese von lumineszierenden,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codotierten  $\text{LaPO}_4$ -Nanokristallen wurden unter Verwendung von Tributylmethylammoniumtriflylimid als Lösungsmittel entwickelt.<sup>[313–316]</sup> Unter den erfolgreichsten Bedingungen verlief die Probenpräparation über einen zweistufigen Prozess, der zunächst eine Ausfällung von anorganischen Keimen beim Mischen von Reaktanten bei 70 °C und nachfolgend eine schnelle (10 s) Mikrowellenerhitzung der Suspension auf 300 °C umfasste.<sup>[312]</sup> Die resultierenden Nano-leuchtstoffe waren thermisch stabil und an Luft oxidationsbeständig, ohne dass eine schützende Schalenbeschichtung erforderlich war. Ferner wurden stark lumineszierende und transparente Schichten hergestellt, indem  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codotierte  $\text{LaPO}_4$ - oder  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierte  $\text{LaPO}_4$ -NKS, die in ionischen Flüssigkeiten unter MW-Bestrahlung erzeugt wurden, mit einem Tintenstrahldrucker gedruckt wurden.<sup>[316]</sup>

Weitere Beispiele betreffen  $\text{LaPO}_4$ -basierte Nanokristalle, z. B. 100 nm große,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Li}^+$ -codotierte  $\text{LaPO}_4$ -Kugeln in monokliner Phase<sup>[317]</sup> und  $\text{Ce}^{3+}$ -,  $\text{Eu}^{3+}$ - und/oder  $\text{Tb}^{3+}$ -dotierte  $\text{LaPO}_4$ -Nanostäbe mit hexagonaler Struktur, einem Durchmesser von 6–30 nm und einer Länge von bis zu 400 nm, die durch eine Kombination aus Sol-Gel-Chemie und MW-Bestrahlung präpariert wurden.<sup>[318]</sup> Des Weiteren wurden erst kürzlich MW-Strahlung ausgesetzte Mikrokapillarreaktoren verwendet, um monodisperse 10–15 nm  $\times$  60–70 nm große,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codotierte  $\text{LaPO}_4$ -Nanostäbe durch Reaktion der jeweiligen Vorstufen in EG bei 110 °C herzustellen.<sup>[84]</sup> Auf ähnliche Weise wurden einheitliche, 4.5 nm große,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codotierte  $\text{LaF}_3$ -Nanokugeln erhalten.

Lithium-Übergangsmetall-Phosphate,  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ), die in der (orthorhombischen) Olivinstruktur kristallisieren, gelten als kostengünstige, untoxische und sichere potenzielle Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien.<sup>[319–322]</sup> Ein Bericht präsentiert Versuche zur Herstellung von einkristallinen, daumenähnlich geformten  $\text{LiMPO}_4$ -Nanokristallen durch MW-Erhitzen einer stöchiometrischen Mischung aus  $\text{LiOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und dem Metallacetat in Tetraethylenglycol (TEG) bei 300 °C innerhalb von nur 5–15 min.<sup>[319–321]</sup> TEG, ein effizient MW-absorbierendes Lösungsmittel, bot nicht nur eine reduzierende Atmosphäre, die eine Metalloxidation verhindert, sondern inhibierte auch die Nanopartikelagglomeration. Anschließend wurden die hergestellten  $\text{LiMPO}_4$ -Nanodaumen mit mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen vernetzt, was Nanokomposite mit einer deutlich erhöhten Elektronenmobilität ergab. In Benzylalkohol wurden Mesokristalle aus  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  und  $\text{LiMn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_4$  mit ausgezeichneten elektrochemischen Leistungen unter Umgebungsdruck mithilfe einer Mikrowellen-gesteuerten Flüssigphasensynthese innerhalb von 3 min erzeugt (Abbildung 9 f).<sup>[321]</sup>

### 3.3.4. Kern-Schale-Hybridnanokristalle

Man kennt bereits zuverlässige und einfache Vorgehensweisen zur Herstellung von sphärischen CdSe@ZnS-,<sup>[324,325]</sup> CdTe@CdS-Kern-Schale-<sup>[326]</sup> und CdTe@CdS@ZnS-Kern-Schale1-Schale2-Halbleiter-HNKS<sup>[327]</sup> unter Verwendung von dielektrischem Mikrowellenheizen, wobei das Aufbringen der Schale die Lumineszenz und/oder durchstimmbare Emissionswellenlängen beträchtlich verbesserten.<sup>[6,36]</sup> MW-Bestrahlung erwies sich als wirksame Methode zur Förderung sowohl nichthydrolytischer<sup>[324]</sup> als auch hydrolytischer<sup>[325–330]</sup> Reaktionswege beim Impfkristall-induzierten Wachstum.<sup>[36]</sup> Ein Beispiel dafür ist die Herstellung wasserlöslicher CdSe@ZnS-Kern-Schale-NKs nach einer zweistufigen Vorgehensweise:<sup>[328]</sup> Zunächst wurden CdSe-Partikel durch MW-Bestrahlung einer Mischung aus Cd(OAc)<sub>2</sub> und Se in einer TOPO/TOP/HDA-Mischung in einer normalen Atmosphäre hergestellt. Anschließend wurden die extrahierten CdSe-Nanokristallkerne zu einer Butylamin/1-Methyl-2-pyrrolidon-Lösung von Diethylzink und Hexamethyldisilathian enthaltendem MPA gegeben, um unter MW-Exposition bei 70 °C eine heterogene Nukleation der ZnS-Schale zu erreichen. Die resultierenden, MPA-stabilisierten CdSe@ZnS-HNKS mit einer zwischen 2 und 6 nm einstellbaren Größe waren wasserlöslich und erzeugten eine durchstimmbare Fluoreszenz im sichtbaren Bereich mit QA = 11–25 %. Auf eine ähnliche Weise wurden 6 nm große Mn:ZnSe@ZnS-HNKS beim Abscheiden von ZnS auf vorab gebildete, Mndotierte ZnSe-NKs erhalten, die über einen MPA-Austausch der ursprünglichen, hydrophoben Stabilisatorliganden in Wasser überführt wurden, wo sie mit den betreffenden Zinkionen- und Sulfidvorstufen zur Reaktion gebracht wurden.<sup>[329]</sup> Einstufige Eintopfansätze, in denen die Kern- und Schalenwachstumsprozesse in der gleichen Tensidumgebung rasch aufeinander folgend erreicht wurden (in weniger als 2 min), wurden ebenfalls entwickelt und ergaben 2–5 nm große CdSe@ZnS-HNKS mit einer variablen Schalendicke und einer beachtlichen Größenmonodispersität ausgehend von nur mäßig toxischen Vorstufen.<sup>[324]</sup>

## 4. Effekte des dielektrischen Mikrowellenheizens in der Nanokristallsynthese

Derzeit gibt es mehr als 500 Publikationen, welche die Erzeugung von anorganischen Nanokristallen unter dielektrischem Erhitzen mithilfe von Mikrowellen beschreiben, wobei die ersten Berichte aus der Mitte der 1990er Jahre stammen.<sup>[364,365]</sup> Wie in den vorangegangenen Abschnitten geschildert, umfassen Mikrowellen-synthetisierte NKs nahezu alle bekannten Typen von nanoskaligen Materialien, von Metallen bis hin zu Oxiden, Chalkogeniden und Phosphaten. Im Allgemeinen sind diese Materialien von beträchtlichem industriellem und technischem Interesse; daher sind neue und innovative Wege zu ihrer Herstellung hoch erwünscht. Die Motivation der Verwendung von MW-Energie war im Wesentlichen die Entwicklung von schnelleren, saubereren und wirtschaftlicheren Synthesen. Seit den Anfängen der Verwendung von MW-Bestrahlung zur NK-Er-

zeugung<sup>[237–239,364,365]</sup> haben die Geschwindigkeitserhöhung und die höhere Qualität der erhaltenen NKs (z.B. engere Größenverteilung, erhöhte Phasenreinheit und Selektivität, weniger Oberflächendefekte, höhere Photolumineszenz-Quantenausbeuten) zu Spekulationen über die Beteiligung von so genannten „speziellen“ oder „nichtthermischen“ MW-Effekten geführt (siehe Abschnitt 2.1). Im Allgemeinen werden solche Effekte vorgeschlagen, wenn das Ergebnis einer MW-Reaktion sich von demjenigen des herkömmlich aufgeheizten Pendants bei der gleichen gemessenen Reaktionstemperatur unterscheidet.<sup>[79]</sup> Während die MW-abhängigen Effekte in der organischen oder Polymerchemie spezifisch in Bezug auf die Reaktionstrajektorie diskutiert werden können,<sup>[79]</sup> erschwert das Fehlen eines detaillierten mechanistischen Verständnisses der NK-Bildung die Bestimmung des Einflusses der MW-Bestrahlung auf die Intermediate und Übergangszustände von NK-Nukleation und -Wachstum. Nachdem wir in Abschnitt 3 einen Überblick über die Synthese von verschiedenen Arten von NKs unter MW-Bedingungen gegeben haben, wollen wir nun die vorgeschlagenen, für die NK-Bildung relevanten MW-Effekte in den folgenden Absätzen im Detail diskutieren. Dabei ist zu betonen, dass viele Argumente zu dem Thema in der Literatur hoch spekulativ sind und daher mit gewissem Vorbehalt betrachtet werden sollten.

### 4.1. Thermische Effekte

Basierend auf den Eigenschaften der in Abschnitt 2 vorgestellten Phänomene des dielektrischen Mikrowellenheizens lässt sich argumentieren, dass in den veröffentlichten Beispielen die Gründe für die beobachtete Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit und die veränderten morphologischen und Größenmerkmale der NKs bei Vergleich von konventionellem und MW-Heizen mehrheitlich durch thermische/kinetische Effekte bedingt werden, was eine Folge der höheren Reaktionstemperatur im Volumen und schnelleren Aufheizgeschwindigkeiten ist, die in einem MW-Bestrahlungsexperiment erreicht werden können. Dies gilt besonders für Vorstufenlösungen/Lösungsmittel mit einem hohen  $\tan \delta$ -Wert, die bei Bestrahlung unter MW-Bedingungen in einem geschlossenen Gefäß rasch über ihren Siedepunkt hinaus „supererhitzt“ werden können. Die rasche Temperaturerhöhung kann bei Medien mit extremen Verlustfaktoren, z.B. ionischen Flüssigkeiten, sehr deutlich ausfallen, wobei Temperatursprünge von 200 °C innerhalb weniger Sekunden nicht ungewöhnlich sind.<sup>[72]</sup> Selbstverständlich sind solche Temperaturprofile sehr schwer oder auch gar nicht durch standardmäßiges thermisches Erhitzen zu reproduzieren. Außerdem tragen praktische Schwierigkeiten bei der genauen Überwachung der Reaktionstemperatur bei einem MW-Experiment häufig zu Fehlinterpretationen der Befunde bei, besonders wenn Haushaltsmikrowellenöfen eingesetzt werden oder die Messung allein auf externen Infrarot-Tempertursensoren beruht.<sup>[72,77]</sup>

Wie in Abschnitt 2 erwähnt, ist es für eine Präparation sehr einheitlicher NKs notwendig, eine kurze, intensive Nukleation zu induzieren, die zeitlich vom nachfolgenden



Wachstumsschritt getrennt ist. Je nach der inhärenten Reaktivität des betreffenden Systems versucht man, diese Bedingung entweder durch Anwenden der bekannten Heißeinjektionstechnik für eine schnelle Zugabe der Vorstufen zur vorgeheizten Wachstumsmischung oder über ein langsames Aufheizen der vollständigen Reaktionsmischung auf eine Zieltemperatur zu erfüllen.<sup>[88–90]</sup> Es wurde vorgeschlagen, dass ein effizientes und gleichmäßiges Volumenerhitzen mit minimierten thermischen Gradienten zu einem schnellen und räumlich gleichmäßigeren Nukleieren und Wachsen von Nanokristallen führen sollte.<sup>[332]</sup> Diese einzigartigen Vorteile des dielektrischen MW-Heizens wurden häufig für die Beschleunigung bestimmter Reaktionen verantwortlich gemacht, z. B. der Reduktion von Metallvorstufen und der Nukleation der Metallcluster unter Bildung monodisperser NKs.<sup>[97]</sup>

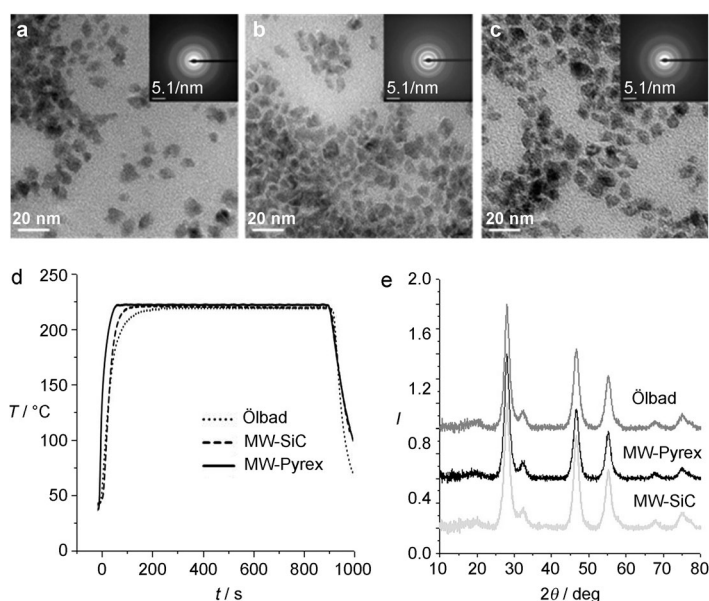
Häufig werden durch MW-Bestrahlung präparierte Nanokristalle mit vergleichsweise kleinen Abmessungen synthetisiert und zeigen angeblich eine engere Größenverteilung als durch konventionelles Erhitzen erhältliche. Möglicherweise lässt sich dies durch das Timing von Nukleations- und Wachstumsperioden erklären (siehe Abbildung 2). Im Allgemeinen werden die NKs letztlich um so kleiner, je höher die Nukleationsgeschwindigkeit und das relative Maß an Monomerverbrauch in diesem Stadium sind, auch wenn das anschließende Wachstum relativ schnell verläuft.<sup>[366]</sup> Denn um Wachsen zu können, müssen die erzeugten Kerne bei einer festen Menge an zugegebener Vorstufe um so mehr um die Aufnahme der in der Lösung verbliebenen reaktiven Monomere konkurrieren, je höher die Konzentration dieser Kerne ist (siehe Abschnitt 2.3).<sup>[20,21,88]</sup> Daher haben mehrere Autoren die Phänomene bei der NK-Bildung unter MW-Bedingungen im Wesentlichen mit rein thermischen/kinetischen Effekte begründet, die aus den gegenüber den Standardprotokollen verschiedenen Aufheizzeiten und Reaktionstemperaturen folgen.<sup>[96,131,173,180,221,232,241,265,275,294,350,353,367]</sup> Zum Beispiel wurde berichtet, dass bei der Bildung von hochkristallinen Metalloxid-Nanokristallen (z. B. ZnO) durch eine nichtwässrige Sol-Gel-Reaktion von Benzylalkohol und Metallacetaten oder Acetylacetonaten bei 120–200 °C eine MW-Bestrahlung die gesamte NK-Entwicklungsgeschwindigkeit um etwa den Faktor 5 beschleunigte, was zur Herstellung von phasenreinen NKs innerhalb von 1–5 min führte.<sup>[187,188]</sup> Ein sorgfältiger Vergleich der Kinetik zwischen MW- und konventionellem Ölbadheizen ergab, dass die MW-Bestrahlung die NK-Bildung durch Beschleunigung von sowohl Nukleation als auch Wachstum stark vorantrieb. Tatsächlich machten die Autoren zwei gleichzeitig auftretende Haupteffekte aus: erstens eine raschere Auflösung der Vorstufe im Lösungsmittel und eine höhere Geschwindigkeit der organischen Veresterung, was beides Grundlage für eine schnelle Monomerproduktion ist und demzufolge zu einem beschleunigten Nukleationsereignis führt; und zweitens ein schnelleres Kristallgitterwachstum, wenn gleich eine detaillierte mikroskopische Erklärung für dieses Phänomen nicht gegeben wurde.<sup>[188]</sup>

Erst kürzlich wurde die Bildung von  $\text{CuInS}_2$ -NKs aus der Reaktion von  $\text{CuI}$ ,  $\text{InCl}_3$  und elementarem S in

OLAM bei 220 °C sowohl unter konventionellem Heizen als auch unter MW-Bestrahlung untersucht.<sup>[303]</sup> Vergleichende, unter scheinbar gleichartigen Bedingungen durchgeführte Vorsynthesen (identische, extern überwachte Reaktionstemperatur) ergaben je nach Heizverfahren  $\text{CuInS}_2$ -NKs mit geringfügig unterschiedlichen Qualitätsmerkmalen. Um die Rolle der MW-Bestrahlung genau aufzuklären, wurden sorgfältige Kontrollsynthesen in Reaktionsgefäßen aus Pyrexglas und Siliciumcarbid ( $\text{SiC}$ )<sup>[81]</sup> in einem speziellen MW-Reaktor (Abbildung 1) unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen sowie in einem vorgeheizten Ölbad durchgeführt. Die Verwendung des stark Mikrowellen absorbierenden  $\text{SiC}$ -Gefäßes ermöglichte die Unterscheidung von einerseits rein thermischen und andererseits speziellen und nichtthermischen MW-Effekten.<sup>[81]</sup> Die Befunde dieser Experimente, in denen identische Heiz- und Kühlprofile, Rührgeschwindigkeiten und Reaktorgeometrien garantiert waren, sind in Abbildung 10 zusammengefasst. Man sieht deutlich, dass die unter konventionellem Heizen erhaltenen NK-Produkte sich nicht merklich von den MW-Varianten unterscheiden. Tatsächlich zeigten NKs die gleiche Kristallphase, Primärkristallgröße, Form und Größenverteilung und ergaben keine signifikanten Unterschiede in ihrer optischen Absorption.

#### 4.2. Spezielle Mikrowelleneffekte

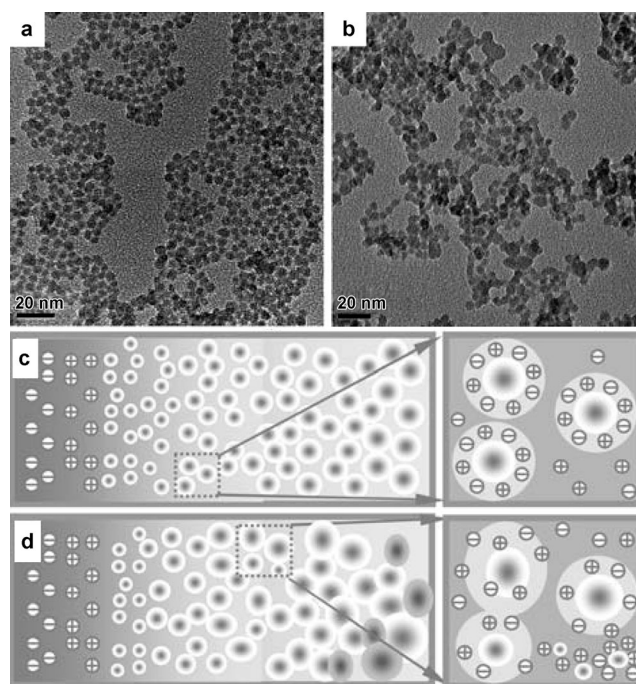
Zusätzlich zu den oben genannten thermischen/kinetischen Effekten sollten auch MW-Effekte, die durch die Be-



**Abbildung 10.** a)–c) TEM-Aufnahmen und Elektronenbeugungsmuster gewählter Bereiche (Einschub) von  $\text{CuInS}_2$ -NKs, die nach 15-minütiger Reaktion bei 220 °C in einem 3-mL-Maßstab in einem Reaktionsfläschchen aus Pyrex und SiC in einer MW-Reaktion unter ansonsten vollständig identischen Bedingungen oder in einem vorgeheizten Ölbad bei einer Badtemperatur von 220 °C durchgeführt wurden; d) Aufheizprofile für die  $\text{CuInS}_2$  erzeugenden Reaktionsmischungen, die den Abbildungen (a)–(c) entsprechen; e) Röntgenbeugungsmuster der jeweils in den Abbildungen (a)–(c) gezeigten  $\text{CuInS}_2$ -NKs (Wiedergabe nach Lit. [303]).

sonderheit des dielektrischen MW-Heizmechanismus verursacht werden, in Betracht gezogen werden. Diese Effekte werden hier als „spezielle MW-Effekte“ bezeichnet und sollen als Geschwindigkeitserhöhungen definiert sein, die nicht durch herkömmliches Erhitzen erreichbar oder wiederholbar, aber im Wesentlichen noch immer thermische Effekte sind (siehe Abschnitt 2.1).<sup>[68,80]</sup> Zum Beispiel kann in einem MW-erhitzten, offenen System unter Rückflussbedingungen die mittlere Temperatur des Lösungsmittels etwas höher als die Siedetemperatur sein, die ansonsten bei Atmosphärendruck zu erwarten wäre. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die MW-Leistung mit so hoher Geschwindigkeit im gesamten Lösungsmittelvolumen verteilt wird, dass die für den Siedebeginn erforderlichen Nukleationspunkte fehlen.<sup>[368]</sup> Das Sieden kann nur in der Nähe der Reaktorwände oder an der Lösungsmittel/Luft-Grenzfläche einsetzen und fortschreiten. Dies führt zu einem umgekehrten Temperaturprofil mit einer gleich bleibenden mittleren Rückflusstemperatur oberhalb des klassischen Siedepunkts, ein Prozess, der als „Supererhitzen“ bekannt ist.<sup>[239]</sup> Zum Beispiel wurden durch Nutzen dieses Effekts stäbchenförmige Ti-Glycolate (die sich beim Tempern und Entfernen der organischen Komponente in  $\text{TiO}_2$ -Nanostäbchen umwandeln),<sup>[239]</sup> hexagonales  $\text{In}_2\text{O}_3$  und kugelförmiges  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  in wenigen Minuten unter Verwendung einer modifizierten Haushaltsmikrowelle hergestellt.<sup>[165]</sup>

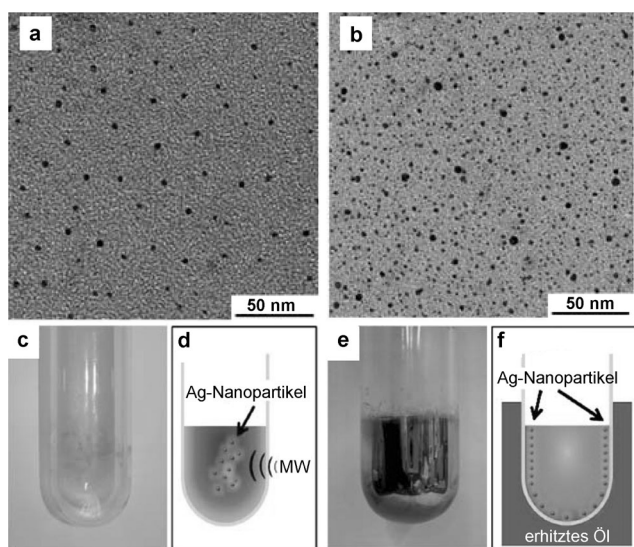
Kristalle neigen unter konventionellem, konvektivem Heizen außerdem häufig zu einer Nukleation an Behälterwänden oder Staubpartikeln, und das Auftreten eines langsamen Wachstums wegen zufällig verteilter Ionen, eines trägen Nukleationsstadiums, der Verfügbarkeit von nur wenigen Impfkeimen und Erhitzungsinhomogenitäten ist wahrscheinlicher.<sup>[84]</sup> Dagegen ergibt dielektrisches MW-Heizen ein effizientes internes Volumenerhitzen (wie in Abschnitt 2 beschrieben), was diese „Wandeffekte“ verringert.<sup>[82]</sup> Daher wurde vorgeschlagen, dass sich in einem Mikrowellenexperiment zahlreiche „Hot Spots“ bilden können, die eine massive Nukleation von Keimen in der gesamten Lösung auslösen und somit zu einer insgesamt schnelleren NK-Entwicklung und höheren NK-Produktausbeute führen könnten. Dieser Effekt ist besonders offensichtlich, wenn die Synthese in Mikroreaktoren durchgeführt wird, in denen der relative Wandbereich des Reaktionsraums deutlich größer als der von üblichen Gefäßen oder Kolben ist. Abbildung 11 zeigt das Beispiel von in einer Durchflussmikrokapillare synthetisierten,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codotierten  $\text{LaF}_3$ -NKs in EG-Medium.<sup>[84]</sup> MW-Bestrahlung führt zu monodispersen (4.5 nm großen) und gut getrennten NKs, während das Erhitzen im Ölbad NKs mit einer breiteren Größenverteilung (3–8 nm) ergibt, die zur Bildung von Aggregaten neigen (Abbildung 11 a,b). Gemäß dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus induziert MW-Bestrahlung nicht nur eine schnelle (also zeitlich begrenzte) und räumlich gleichmäßige Nukleationshäufung in der polaren, flüssigen Umgebung, sondern garantiert auch eine gleichmäßige Konzentration von reaktiven Monomeren um die Kristallkeime herum, was deren anschließendes Wachstum unter gleich bleibenden Bedingungen begünstigt (Abbildung 11 c,d).



**Abbildung 11.** a) und b) TEM-Aufnahmen von  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codotierten  $\text{LaF}_3$ -NKs, die in Durchfluss-Mikrokapillarreaktoren unter MW-Bestrahlung bzw. Ölbad-Heizung synthetisiert wurden, gemäß der in Lit. [84] beschriebenen Vorgehensweise; c) und d) Skizze der Mechanismen, die für das Nukleationsstadium der  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codotierten  $\text{LaF}_3$ -NKs unter MW-Bestrahlung bzw. Ölbadheizung vorgeschlagen wurden.

Ein weiteres interessantes Beispiel des oben beschriebenen Wandeffektphänomens wurde bei der Herstellung von Ag-NKs aus  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$  und CMC als Reduktionsmittel in wässrigem Milieu beobachtet.<sup>[140]</sup> Wie Abbildung 12 zeigt, waren die Bildungsgeschwindigkeit und Größenverteilung der Ag-NKs größtenteils von den angewendeten Heizmethoden abhängig, obwohl die Reaktionstemperatur identisch war. Auf Grundlage ohne Rühren ausgeführter Experimente wurde vorgeschlagen, dass im MW-erhitzten Experiment die MW-Strahlung direkt in die Reaktionsmischung eindrang, was innen eine Temperaturerhöhung im Wesentlichen durch dielektrischen Verlust verursachte, wobei die Hitze anschließend durch die Reaktorwände in die Umgebung überführt wurde. Weil die Temperatur nahe der Innenwände des Reaktors eher niedriger als im Zentrum war, erfolgte die Nanokristallbildung demzufolge entlang des erzeugten Temperatur- (und Konzentrations-)Gradienten vom Inneren der Flüssigkeit nach außen (Abbildung 12 c). Im mit Ölbad erhitzten Gefäß war die Hitze an den Reaktorwänden am höchsten und wurde anschließend durch thermische Leitung und Konvektionsmechanismen in die Lösung überführt. Dies resultierte in der Bildung eines dünnen Ag-Films an den inneren Reaktorwänden, da die NKs bevorzugt an diesen Orten wuchsen und akkumulierten (Abbildung 12 d).<sup>[139]</sup>

Eine weitere Variante eines speziellen MW-Effekts, die mehrmals als Erklärung bei NK-Synthesen herangezogen wurde, ist als „selektives Erhitzen“ bekannt und betrifft die Fähigkeit von hochpolaren Substraten, MW-Energie bevorzugt zu absorbieren. Kurz gesagt wird bei der Exposition

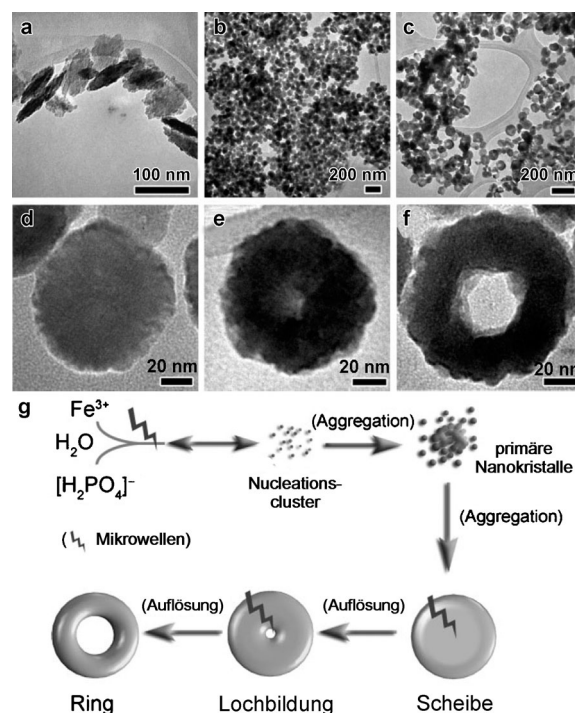


**Abbildung 12.** a) und b) TEM-Aufnahmen von in diskontinuierlich arbeitenden 150-ml-Pyrexglasreaktoren unter MW-Erhitzen bzw. konventionellem Ölbadheizen synthetisierten Ag-NKs, gemäß der in Lit. [139] beschriebenen Vorgehensweise; c) und e) Photo des Reaktors nach dem Entfernen der Probe nach vierminütiger MW-Bestrahlung bzw. Ölbadheizung; d) und f) Skizzen der Temperaturverteilung im Reaktor nach vierminütiger MW-Bestrahlung bzw. Ölbadheizung. Die Experimente in den Abbildung (c)–(f) erfolgten ohne Rühren.

einer Mischung aus Verbindungen mit unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften ( $\tan\delta$ -Werten) gegenüber einem MW-Feld ein Material mit einem höheren  $\tan\delta$ -Wert die Energie bevorzugt absorbieren und daher schneller heiß werden als die anderen Materialien.<sup>[369,370]</sup> Zum Beispiel wurde berichtet, dass sich die Oberflächentemperatur von mit MW-absorbierenden Hydroxygruppen bedeckten Oxiden bei MW-Bestrahlung drastisch verändern kann, was zu lokaler Überhitzung der Oberfläche führt.<sup>[371]</sup> Das Konzept des selektiven Erhitzens im Rahmen von NK-Synthesen kann von besonderem Interesse sein, wenn es sich um eine Fest/Flüssig-Grenzfläche handelt, wobei der Feststoff (z. B. ein Metall- oder Metalloxidnanokristall) stark MW-absorbierend ist.<sup>[370]</sup>

Selektive Erhitzung wurde bei der MW-unterstützten hydrothermalen Behandlung von  $\text{FeCl}_3$  in wässriger  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösung als Erklärung für die Bildung von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanoringen herangezogen, die unter konventionellem Erhitzen nicht reproduzierbar waren.<sup>[219]</sup> Beim vorgeschlagenen, MW-induzierten Mechanismus aus Nukleation, Aggregation und Auflösung (Abbildung 13) bilden sich durch eine orientierte Aggregation zunächst  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanoscheiben, die anschließend selektiv auf beträchtlich höhere Temperaturen als die Temperatur der verbleibenden Mischung erhitzt werden können. Die Erzeugung von „Hot Spots“ an der Oberfläche der Nanoscheiben würde deren nachfolgendes, lokalisiertes Ätzen durch die hoch polarisierbaren Phosphationen begünstigen, was die Umwandlung zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanoringen steuern würde.<sup>[220]</sup>

In einer weiteren Studie induzierte eine verlängerte MW-Bestrahlung die Verschmelzung von PVP-stabilisierten Ag-Nanodrähten in EG zu Netzwerken aus Drähten.<sup>[98]</sup> Es wurden erste Hinweise dafür vorgelegt, die auf das Auftreten



**Abbildung 13.** a) d), b) e), c) f) TEM-Aufnahmen mit schwacher/starker Vergrößerung der Morphologieentwicklung von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanostrukturen, die nach der in Lit. [220] beschriebenen, hydrothermalen, MW-unterstützten Vorgehensweise bei 220 °C nach 10 s (a, d), 50 s (b, e) und 5 min (c, f) erhalten wurden. g)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanoringbildung durch MW-Bestrahlung.

von dielektrischer „Supererhitzung“ der leitenden Ag-Nanostrukturen über Ladungsfluss und Widerstandsheizungen hindeuten, wahrscheinlich eine Folge der durch das MW-Feld induzierten Elektronenpolarisierung und Ladungslokalisierung. Die Autoren gingen davon aus, dass sich „Hot Spots“ an den scharfen Spitzen der Nanodrähte bildeten, an denen höhere lokale Temperaturen auftreten könnten, wodurch an diesen Stellen ein Schweißen der Metalle induziert würde.<sup>[98]</sup> Mit ähnlichen Argumenten wurde der beobachtete Einfluss von Mikrowellen auf die Synthese von monodispersen ZnO-NK-Clustern<sup>[190]</sup> sowie Ni- und  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Nanodrähten<sup>[372]</sup> erklärt, obwohl der zugrunde liegende Wachstumsmechanismus sehr unterschiedlich war. Erst kürzlich wurde selektives MW-Erhitzen angewendet, um das schnelle Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren und -nanofasern aus strukturierten Fe-Nanopartikelkatalysatoren auf Silicium und anderen Substraten wie Glas und Teflon zu erreichen.<sup>[373]</sup>

Ausgehend von diesen Ergebnissen lässt sich vermuten, dass NKs vieler dielektrischer oder magnetischer, in Lösung als Vorstufe vorhandener Materialien tatsächlich als starke MW-Absorber wirken können, wodurch sie eine verstärkte oder unerwartete Reaktivität gegenüber molekularen Monomerspezies oder anderen Clustern als Folge ihrer selektiven Erhitzung durch Mikrowellen zeigen. Vernünftigerweise kann man annehmen, dass die Ergebnisse all solcher MW-unterstützten (einschließlich Impfkristall-vermittelter) Verfahren, in denen ungewöhnliche Wachstumsgeschwindigkeiten oder unerwartete NK-Produkte beobachtet wurden,



durch eine solche „Aktivierung“ von NKs bestimmt werden. Dementsprechend gibt es einen hohen Bedarf an Untersuchungen, die auf eine Bewertung dieser bisher weitestgehend unbeachteten, mechanistischen Aspekte abzielen.

Die mögliche Beteiligung einer selektiven Erhitzung wurde detailliert bei der Herstellung von ausgeformten Au-NKs durch Reduktion von  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  in EG in Gegenwart von PVP als Stabilisator mit drei unterschiedlichen Heizmethoden untersucht.<sup>[97,123]</sup> Die NK-Erzeugung wurde entweder bei konstanter MW-Leistung (schnelles Heizen) oder mit einem kontrollierten MW-Pulsmodus durchgeführt, wobei die zweite Variante die langsame Aufheizgeschwindigkeit in einem Ölbad simulieren sollte.<sup>[123]</sup> Natürlich sollte die Entwicklung von Größe und Morphologie der NKs durch die stabilisierenden PVP-Moleküle beeinflusst werden; die Tendenz in Richtung einer bevorzugten Formverteilung, die bei schnellem Erhitzen mit Mikrowellen beobachtet wurde, wiederholte sich aber auch dann, wenn die Reaktion mit einem langsamen Aufheizprofil entweder über Mikrowellen oder mit einem Ölbad durchgeführt wurde. Die Autoren spekulierten über ein Wechselspiel einiger spezieller MW-Effekte, wie einer starken Förderung der Nukleation unter homogenen Aufheizbedingungen und/oder Erzeugung von „Hot Spots“ an NK-Oberflächenstellen, an denen der PVP-Stabilisator mit hoher dielektrischer Verlustkonstante absorbiert war (selektives Erhitzen). Der genaue Ursprung des MW-gelenkten Syntheseergebnisses bleibt bisher jedoch unklar.<sup>[97]</sup>

Eine Erweiterung des mechanistischen Konzepts der selektiven Erhitzung wurde vorgeschlagen, um die Effekte bei einer MW-unterstützten Herstellung von lumineszierenden Halbleiter-Nanokristallen aus CdSe, CdS und CdTe durch Pyrolyse von Phosphin-Chalkogenid-Komplexvorstufen in MW-transparenten Alkanen als Lösungsmittel oder in Mischungen aus Tensiden mit verschiedenen MW-Absorptionsfähigkeiten zu erklären. So könnte die selektive Kopplung von MW-Energie an die Vorstufen, die durch das Vorhandensein von geeigneten MW-absorbierenden Additiven (z. B. TOPO, ionische Flüssigkeiten) vermittelt wird, die lokale mikroskopische Temperatur mit minimalen thermischen Gradienten erhöhen, während die Wärme konvektiv auf die restlichen Flüssigkeitsbestandteile übertragen wird.<sup>[288]</sup> Als Folge einer sofortigen massiven Vorstufenaktivierung würde eine hohe und räumlich gleichmäßige Konzentration von aktiven Monomeren erzeugt, was zu einer kurzfristigen, heftigen, homogenen Nukleation und nachfolgend konstanten Wachstumsbedingungen führen sollte, während die Ostwald-Reifung zeitlich nach hinten verschoben würde.<sup>[287–292]</sup> Zudem wurde angenommen, dass die MW-Bestrahlung die Bildung der thermodynamisch erwarteten Nanokristallprodukte bei Überwindung möglicher Stabilitätsminima im Reaktionsverlauf erleichtern sollte, was vermutlich mit bestimmten molekularen Intermediaten (d. h. NK-Monomeren) und/oder extrem winzigen NKs mit diskreten Größen<sup>[287]</sup> (Cluster in so genannter „magischer Größe“<sup>[374]</sup>) einhergeht.

In Übereinstimmung mit diesen Prinzipien wurden weitere allgemeine Vorgehensweisen für die Herstellung von Nanomaterialien wie Metalloxidnanokristallen vorgeschlagen, die im Wesentlichen auf der Wahl von Vorstufen beru-

hen, die eine signifikant höhere Dielektrizitätskonstante als die Bestandteile der flüssigen Komponente aufweisen, um selektiv MW-Strahlung zu absorbieren.<sup>[163]</sup> Die Steuerung von Größe, Form oder Dispergierbarkeit der resultierenden NKs bleibt jedoch in Abwesenheit stabilisierender Liganden und Tenside weiterhin schwierig.<sup>[237–239,364,365]</sup>

Im Falle von mikroheterogenen Systemen wie Mikroemulsionen kann MW-Strahlung stark mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen wechselwirken<sup>[375]</sup> und ist daher in der Lage, die Zeit für Nukleation und Wachstum der NKs beträchtlich zu verringern. Stabile, kleine und kristalline CdS-Nanokristalle wurden unter MW-Bestrahlung in einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion bei nur 35 °C mit einem deutlich kleineren NK-Durchmesser als demjenigen hergestellt, der unter konventionellen Bedingungen erhalten werden konnte.<sup>[298]</sup> Zusätzliche Experimente bestätigten, dass  $\text{H}_2\text{O}$  bei MW-Bestrahlung selektiv erhitzt und annähernd vollständig aus den wässrigen Pools der inversen Micellen extrahiert wird.

### 4.3. Nichtthermische Mikrowelleneffekte

Zusätzlich zu thermischen und speziellen Mikrowelleneffekten wurde auch die Möglichkeit von so genannten „nichtthermischen Mikrowelleneffekten“, häufig auch als „athermische Effekte“ bezeichnet, erwogen.<sup>[237–239,63,365]</sup> Diese sollten als Geschwindigkeitserhöhungen, die weder durch rein thermisch/kinetische noch durch spezielle Mikrowelleneffekte rational erklärbar sind, klassifiziert werden. Nichtthermische Effekte hängen im Wesentlichen mit einer direkten Wechselwirkung des elektrischen MW-Felds mit bestimmten Molekülen oder Materialien im Reaktionsmedium zusammen, führen jedoch nicht zu einem makroskopischen Temperatureffekt (im Unterschied zu selektivem Heizen).<sup>[68,80]</sup> So wurde z. B. argumentiert, dass die Gegenwart eines elektrischen Felds zu Orientierungseffekten der dipolaren Moleküle und so zu einer Veränderung des präexponentiellen Faktors  $A$  oder der Aktivierungsenergie (Entropieterm) in der Arrhenius-Gleichung führt.<sup>[187]</sup> Ein ähnlicher Effekt sollte an polaren Reaktionsmechanismen beteiligt sein, in denen die Polarität beim Übergang vom Grund- in den Übergangszustand stärker wird, was dann wegen einer Absenkung der Aktivierungsenergie zu einer Verstärkung der Reaktivität führen würde.<sup>[280]</sup> So wurde ursprünglich angenommen, dass das elektromagnetische Feld bei der Erzeugung von ZnO-Nanokristallen aus der nichthydrolytischen Reaktion von Acetaten und Benzylalkohol mit einem hoch polaren Übergangszustand wechselwirken könnte, was die Aktivierungsenergie verringern und somit den gesamten Wachstumsprozess beschleunigen würde.<sup>[187]</sup> In einer nachfolgenden Arbeit der gleichen Autoren wurden diese Befunde jedoch neu als die Folge einer schnelleren Reaktionsgeschwindigkeit und einer rascheren Auflösung der Vorstufe im Lösungsmittel interpretiert (thermischer oder spezieller Mikrowelleneffekt).<sup>[188]</sup>

In einer weiteren Studie wurde nachgewiesen, dass ein Erhitzen mit Mikrowellen die Zeit verringert, die für den Erhalt von  $\text{Gd}^{3+}$ -dotierten  $\text{CeO}_2$ -Nanostäben über anisotrope Wege mit orientierter Verknüpfung erforderlich ist. Einem



Vorschlag der Autoren zufolge erzeugt ein in den polarisierbaren NKs durch das elektromagnetische MW-Feld induziertes, unmittelbares Dipolmoment das Auftreten von dispersiven Kräften zwischen den in frühen Reaktionsstadien gebildetem Primärclustern, wodurch die effektive Kollisionshäufigkeit und somit die Wahrscheinlichkeit irreversibler Koaleszenzereignisse erhöht werden.<sup>[280,281]</sup>

Die Wirkung der Veränderung von MW-Frequenzen (2.45–18 GHz) wurde im Falle von in Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen ausgefällten CdS-Nanokristallen bewertet.<sup>[299]</sup> Die Autoren beobachteten, dass bei konstanter Temperatur (30 °C) bei 12 GHz größere NKs produziert wurden als bei Synthesen unter Anwendung anderer Frequenzen oder konventionellen Heizens. Detaillierte Untersuchungen zu diesem Problem ergaben, dass die Größe und Oberflächenmorphologie der NKs stets durch die MW-Frequenz und die Durchlaufzeit der Frequenzbandweite beeinflusst wurden. Dies wurde einer Abhängigkeit der Nukleations- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit von der MW-Frequenz zugeschrieben, die mit der Variation in den transversalen magnetischen Moden korreliert werden konnte, die mit der MW-Strahlung im Zusammenhang stehen.<sup>[172]</sup> Erst kürzlich wurde der Frequenzeffekt in der MW-Synthese von Au-Nanokristallen in Abhängigkeit vom Reaktionsmedium untersucht.<sup>[376]</sup> Während eine Veränderung der MW-Frequenz von 2.45 auf 5.8 GHz bei gleicher MW-Leistung die Größe und Form von in unpolaren Medien synthetisierten Au-NKs beeinflusste, wurde im Falle von in polaren Medien gezüchteten Au-NKs keine Frequenzabhängigkeit des Produktergebnisses beobachtet.<sup>[376]</sup> Die Bestätigung einer eindeutigen Auswirkung der MW-Frequenz auf die NK-Bildung bei konstanter Temperatur wäre ein echter Hinweis auf die Beteiligung nichtthermischer MW-Effekte.

In einer aufwändigeren Studie wurde die Synthese von Nanodrähten aus einer SiGe-Legierung bei hoher Temperatur (900 °C) in Gegenwart der nominell reinen, magnetischen Verbindung in einem MW-Feld von 2.45 GHz durchgeführt.<sup>[377]</sup> Es wurde vorgeschlagen, dass eine Variation des *H*-Felds bei 2.45 GHz ein elektrisches MW-Feld induziert, das als zusätzliche Triebkraft die Initiierung des Nanodrahtwachstums unterstützt.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In den vergangenen Jahren ist das Gebiet der Mikrowellen-unterstützten Synthese anorganischer Nanokristalle enorm gewachsen. Eine wachsende Zahl von Forschern, hauptsächlich in akademischen Institutionen, nutzt diese leistungsstarke Technik zur Herstellung von NKs bei beträchtlich erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, NK-Präparationen unter Verwendung von einfach funktionierenden, auf Aufheiztechniken basierenden Eintopfmethoden durchzuführen. Die Verwendung des MW-Heizens wurde häufig als Grund für den Erhalt von NKs mit verbesserten physikochemischen Eigenschaften vermutet. Solche Behauptungen sind jedoch nur selten durch überzeugende Daten belegt worden. Tatsächlich sind das Maß an Flexibilität und der

Grad an Vollkommenheit, mit dem Zusammensetzung, Größe, Form und Kristallstruktur von MW-synthetisierten Nanostrukturen derzeit erzeugt werden können, noch weit von dem entfernt, was mit gängigen kolloidalen Methoden unter konvektivem Erhitzen erreichbar ist. Während sich diese Situation im Falle von Nanokristallen aus einem einzigen Material (insbesondere im Falle von Oxiden und dotierten Materialien) allmählich verbessert, wird die Entwicklung von Mehrkomponenten-Hybridnanokristallen weitaus weniger intensiv und weniger erfolgreich vorangetrieben. Hier finden sich nur wenige Prototypen binärer Heterostrukturen von ausgewählten Materialzusammenschlüssen, die ausschließlich in Kern-Schale-Konfigurationen angeordnet sind. Der langsame Fortschritt bei der MW-Synthese dürfte mit den Problemen der üblicherweise verwendeten MW-Geräte verbunden sein, d.h. der Anwendung von speziellen Techniken für zeitlich programmierte Reaktanten- oder Impfkristallzugabe, die als Vorbedingung für ein leichtes Manipulieren des empfindlichen Gleichgewichts von thermodynamischen und kinetischen, die NK/HNK-Bildung steuernden Faktoren anzusehen sind.

Beim Verfassen dieses Aufsatzes wurde aus der kritischen Durchsicht der Literatur nicht klar, ob die MW-Bestrahlung die Ergebnisse von kolloidalen Synthesen durch die vorzügliche Kontrolle der Reaktionstemperatur – ermöglicht durch wohlkontrollierte Heiz- und Abkühlgeschwindigkeiten in modernen Geräten – beeinflusst oder ob andere Phänomene – z.B. Wandeffekte, selektives Erhitzen oder sogar nichtthermische MW-Effekte – eine entscheidende Rolle spielen. Angesichts der großen Zahl an Veröffentlichungen und vorgeschlagenen (oftmals im Widerspruch miteinander stehenden) Theorien auf diesem Gebiet ist nach wie vor eine ganze Reihe an gründlichen Untersuchungen erforderlich, um zu einer einheitlichen Theorie zu gelangen, die im Detail alle Mechanismen erklärt, durch die eine MW-Bestrahlung die NKs/HNK-Bildung in verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung in einem elektromagnetischen MW-Feld beeinflusst. Noch muss bei der Interpretation der veröffentlichten Daten äußerst vorsichtig vorgegangen werden – der Leser muss sich darüber im Klaren sein, dass vielleicht (wie bei ähnlich gelagerten Fällen in der organischen Chemie) die Mehrzahl der angeblich an NK-Synthesen beteiligten speziellen oder nichtthermischen MW-Effekte aufgrund von fehlerhaften Temperaturmessungen neu zu interpretieren sein wird.<sup>[77,81]</sup>

Zu guter Letzt ist ein umfassendes Verständnis der Phänomene bei der MW-unterstützten NK-Synthese nicht nur eine akademische Übung, sondern auch von äußerster Wichtigkeit für die industrielle Herstellung von NK-Materialien. Um die MW-unterstützte NK-Synthese skalierbar zu machen, ist das Verständnis des Einflusses des elektromagnetischen Feldes (Felddichte) auf die jeweiligen Reaktionsschritte zwingend erforderlich, um geeignete Geräte für eine NK-Verarbeitung in größerem Maßstab entwickeln zu können. Eine Möglichkeit ist der Einsatz von kontinuierlichen Durchflussverfahren bei hohen Temperaturen für die NK-Synthese, wobei Hochtemperatur/Hochdruck-Durchflussgeräte eingesetzt werden, in denen viele Eigenschaften eines MW-Batch-Reaktors nachgeahmt werden können, denn Durchflussreaktionen sind ohne Weiteres hochskalierbar.

Kontinuierliche Durchflusstechniken sowohl mit Mikrowelle<sup>[56,83,84,86,178]</sup> als auch mit konventioneller Heizung<sup>[87,378,379]</sup> für die NK-Herstellung sind immer weiter verbreitet.

Die Gerätekosten sind ein wesentlicher Nachteil der MW-unterstützten Chemie. Auch wenn die Preise für spezielle MW-Reaktoren für chemische Anwendungen seit der ersten Einführung solcher Geräte in den späten 1990ern um einiges gesunken sind, sind die aktuellen Preise für MW-Reaktoren immer noch um ein Vielfaches höher als die gebräuchlicher Heizgeräte. Dies hat die Verbreitung der MW-Synthese in akademischen Laboratorien weltweit stark eingeschränkt. Allerdings ist zu erwarten, dass sich diese Situation in den nächsten Jahren ändern wird, wenn preisgünstigere Geräte zur Verfügung stehen dürften.

*Diese Arbeit wurde von der Christian Doppler Forschungsgesellschaft (CDG) und teilweise vom Italienischen Ministerium für Unterricht, Universitäten und Forschung im Rahmen des Projekts AEROCOMP (Kontrakt-MIUR-Nr. DM48391) unterstützt.*

Eingegangen am 20. Februar 2011

Online veröffentlicht am 4. November 2011

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen

- [1] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC, Cambridge, **2008**.
- [2] C. Burda, X. B. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- [3] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226.
- [4] V. Klimov, *Semiconductor and Metal Nanocrystals*, Marcel Dekker, New York, **2004**.
- [5] *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis Assembly, Spectroscopy and Applications* (Hrsg.: A. L. Rogach), Springer, Wien, **2008**.
- [6] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389.
- [7] S. K. Ghosh, T. Pal, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4797.
- [8] R. Narayanan, R. M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12663; M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12663.
- [9] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 28.
- [10] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.
- [11] M. Niederberger, N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents—Synthesis Formation, Assembly and Application*, Springer, London, **2009**, S. 215.
- [12] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222.
- [13] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 33.
- [14] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2532.
- [15] M. Casavola, R. Buonsanti, G. Caputo, P. D. Cozzoli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 837.
- [16] R. Buonsanti, M. Casavola, G. Caputo, P. D. Cozzoli, *Recent Pat. Nanotechnol.* **2007**, *1*, 224.
- [17] N. Pinna, M. Niederberger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5292.
- [18] M. Niederberger, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 793.
- [19] P. D. Cozzoli, T. Pellegrino, L. Manna, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1195.
- [20] *Advanced Wet-Chemical Synthetic Approaches to Inorganic Nanostructures* (Hrsg.: P. D. Cozzoli), Transworld Research Network, Kerala (Indien), **2008**, S. 453.
- [21] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60.
- [22] A. P. Alivisatos, *Ber. Bunsen-Ges.* **1997**, *101*, 1573.
- [23] X. Battle, A. Labarta, *J. Phys. D* **2002**, *35*, R15.
- [24] *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles* (Hrsg.: D. Fiorani), Springer, New York, **2005**.
- [25] H. Zhang, E. W. Edwards, D. Wang, H. Möhwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3288.
- [26] M. J. S. Sharon, C. Glotzer, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 557.
- [27] M. P. Pileni, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 685.
- [28] M. P. Pileni, *J. Appl. Phys. D* **2008**, *41*, 134002.
- [29] Y. Cui, U. Banin, M. T. Bjork, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1519.
- [30] P.-E. Trudeau, M. Sheldon, V. Altöe, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1936.
- [31] M. T. Sheldon, P.-E. Trudeau, T. Mokari, L.-W. Wang, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3676.
- [32] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 389.
- [33] D. J. Milliron, I. Gur, A. P. Alivisatos, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 41.
- [34] S. Kumar, G. D. Scholes, *Microchim. Acta* **2008**, *160*, 315.
- [35] *Bio-Applications Of Nanoparticles, Vol. 620* (Hrsg.: W. C. W. Chan), Springer, New York, **2007**.
- [36] L. Carbone, P. D. Cozzoli, *Nano Today* **2010**, *5*, 449.
- [37] Y.-W. Jun, J.-S. Choi, J. Cheon, *Chem. Commun.* **2007**, 1203.
- [38] J. Gao, H. Gu, B. Xu, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1097.
- [39] D. August, R. W. Cliff, G. B. Mouni, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3479.
- [40] M. V. Kuznetsov, Y. G. Morozov in *Epdic 7: European Powder Diffraction, Pts 1 and 2, Vol. 378–373* (Hrsg.: R. Delhez, E. J. Mittemeijer), Trans. Tech Publications Ltd, Zürich-Uetikon, **2001**, S. 563.
- [41] F. S. Li, Y. Wang, T. Wang, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1272.
- [42] J. Wang, Y. J. Wu, Y. J. Zhu, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *106*, 1.
- [43] Y. B. Xu, Z. M. Ren, G. H. Cao, W. L. Ren, K. Deng, Y. B. Zhong, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1200.
- [44] K.-T. Kuo, S.-H. Hu, D.-M. Liu, S.-Y. Chen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1744.
- [45] I. Bilecka, M. Niederberger, *Chimia* **2009**, *63*, 581.
- [46] I. Bilecka, M. Niederberger, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1358.
- [47] G. R. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, F. Conrad, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 826.
- [48] E. Gavi, D. L. Marchisio, A. A. Barresi, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 2228.
- [49] F. Aristizabal, R. J. Munz, D. Berk, *Aerosol Sci. Technol.* **2008**, *42*, 556.
- [50] D. L. Marchisio, L. Rivautella, A. A. Barresi, *Aiche J.* **2006**, *52*, 1877.
- [51] J. B. Edel, R. Fortt, J. C. deMello, A. J. deMello, *Chem. Commun.* **2002**, 1136.
- [52] B. F. Cottam, S. Krishnasadan, A. J. deMello, J. C. deMello, M. S. P. Shaffer, *Lab Chip* **2007**, *7*, 167.
- [53] S. Krishnasadan, R. J. C. Brown, A. J. deMello, J. C. deMello, *Lab Chip* **2007**, *7*, 1434.
- [54] J. M. Köhler, M. Held, U. Hübner, J. Wagner, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 347.
- [55] B. K. H. Yen, A. Günther, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5447.
- [56] Y. Groisman, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8802.
- [57] B. K. H. Yen, N. E. Stott, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1858.
- [58] N. Jongen, M. Donnet, P. Bowen, J. Lemaitre, H. Hofmann, R. Schenk, C. Hofmann, M. Aoun-Habbache, S. Guillemet-

- Fritsch, J. Sarrias, A. Rousset, M. Viviani, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, P. Nanni, A. Testino, J. R. Herguijuela, *Chem. Eng. Technol.* **2003**, *26*, 303.
- [59] S. N. Li, P. M. Gunther, J. M. Kohler, *J. Chem. Eng. Jpn.* **2009**, *42*, 338.
- [60] D. L. Marchisio, F. Omegna, A. A. Barresi, P. Bowen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7202.
- [61] C. Lindenberg, J. Scholl, L. Vicum, M. Mazzotti, J. Brozio, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 4135.
- [62] E. Gavi, D. L. Marchisio, A. A. Barresi, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2008**, *29*, 548.
- [63] C. de Mello Donegà, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, *1*, 1152.
- [64] M. Kawase, K. Miura, *Adv. Powder Technol.* **2007**, *18*, 725.
- [65] Übersichten zur Mikrowellenchemie in der organischen Chemie: a) C. O. Kappe, D. Dallinger, *Mol. Diversity* **2009**, *13*, 71; b) S. Caddick, R. Fitzmaurice, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3325; in der Peptidsynthese: c) J. M. Collins, N. E. Leadbeater, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1141; in der Polymersynthese: d) R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 368; e) C. Ebner, T. Bodner, F. Stelzer, F. Wiesbrock, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 254; in den Materialwissenschaften: f) S. Barlow, S. R. Marder, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 517; in biochemischen/analytischen Anwendungen: g) J. R. Lill, E. S. Ingle, P. S. Liu, V. Pham, W. N. Sandoval, *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, *26*, 657; h) S. L. Söderholm, M. Damm, C. O. Kappe, *Mol. Diversity* **2010**, *14*, 869; Bewertung der Nachhaltigkeit der Mikrowellenchemie: i) J. D. Moseley, C. O. Kappe, *Green Chem.* **2011**, *13*, 794.
- [66] Aktuelle Bücher: a) *Microwaves in Organic Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) *Microwave Methods in Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Larhed, K. Olofsson), Springer, Berlin, **2006**; c) C. O. Kappe, A. Stadler, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; d) D. Bogdal, A. Prociak, *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*, Blackwell Publishing, Oxford, **2007**; e) J. R. Lill, *Microwave Assisted Proteomics*, RSC Publishing, Cambridge, **2009**; f) *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry* (Hrsg.: N. E. Leadbeater), CRC, Boca Raton, FL, **2011**; g) siehe auch Lit. [68].
- [67] Detailliertere Beschreibung dieser vergleichsweise komplexen Prozesse: a) C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213; b) D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 1.
- [68] C. O. Kappe, D. Dallinger, S. S. Murphree, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists—Strategies, Instruments, and Protocols*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [69] a) C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250.
- [70] Details: J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4651, zit. Lit.
- [71] J. Robinson, S. Kingman, D. Irvine, P. Licence, A. Smith, G. Dimitrakakis, D. Obermayer, C. O. Kappe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4750.
- [72] D. Obermayer, C. O. Kappe, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 114.
- [73] M. Gupta, E. W. W. Leong, *Microwaves and Metals*, Wiley, **2007**.
- [74] a) A. G. Whittaker, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1521; b) B. H. P. van de Kruis, M. H. C. L. Drensen, J. Meuldijk, J. A. J. M. Vekemans, L. A. Hulshof, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1688; c) B. Gutmann, A. M. Schwan, B. Reichart, C. Gspan, F. Hofer, C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7778; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7636.
- [75] Y.-L. Hsin, C.-F. Lin, Y.-C. Liang, K. C. Hwang, J.-C. Horng, J.-a. A. Ho, C.-C. Lin, J. R. Hwu, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2048.
- [76] Einige aktuelle Studien: a) J. Huo, L. Wang, H. Yu, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 3917; b) Y.-Q. Kang, M.-S. Cao, J. Yuan, L. Zhang, B. Wena, X.-Y. Fang, *J. Alloys Compd.* **2010**, *495*, 254; c) L. Yan, J. Wang, X. Han, Y. Ren, Q. Liu, F. Li, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 095708; d) Z. Han, D. Li, M. Tong, X. Wei, R. Skomski, W. Liu, Z. D. Zhang, D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 09A929; e) M. Cao, H. Lianb, C. Hu, *Nanoscale* **2010**, *2*, 2619; f) K. Jia, R. Zhao, J. Zhong, X. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 2167; g) X.-L. Shi, M.-S. Cao, J. Yuan, X.-Y. Fang, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 163108; h) X.-L. Shi, M.-S. Cao, X.-Y. Fang, J. Yuan, Y.-Q. Kang, W.-L. Song, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 223112; i) H. Wen, M. Cao, G. Sun, W. Xu, D. Wang, X. Zhang, C. Hu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15948; j) H. Li, Y. Huang, G. Sun, X. Yan, Y. Yang, J. Wang, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10088; k) Q. Su, J. Li, G. Zhong, G. Du, B. Xu, J. *Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1838; l) J. Cao, W. Fu, Haibin Yang, Q. Yu, Y. Zhang, S. Liu, P. Sun, X. Zhou, Y. Leng, S. Wang, B. Liu, G. Zou, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4642.
- [77] M. A. Herrero, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 36.
- [78] M. Damm, T. N. Glasnov, C. O. Kappe, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 215.
- [79] Hervorragende Übersichten: a) L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199; b) L. Perreux, A. Loupy in *Microwaves in Organic Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, chap. 4, S. 134–218; c) A. De La Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164; d) A. De La Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno, in *Microwaves in Organic Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, chap. 5, S. 219–277.
- [80] C. O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1127.
- [81] a) D. Obermayer, B. Gutmann, C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8321; b) B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12182.
- [82] D. Dallinger, M. Irfan, A. Suljanovic, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5278.
- [83] E. K. Nyutu, W. C. Conner, S. M. Auerbach, C. H. Chen, S. L. Suib, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1407.
- [84] X. Zhu, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1766.
- [85] Beispiele für konventionell erhitzte Durchfluss-NC-Synthesen: a) Lit. [56]; b) F. Bondioli, A. Bonamartini Corradi, A. M. Ferrari, C. Leonelli, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 3746; c) Lit. [84].
- [86] W. X. Tu, H. Liu, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 564.
- [87] A. Abou-Hassan, O. Sandre, V. Cabuil, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6268.
- [88] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630.
- [89] S. G. Kwon, T. Hyeon, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1696.
- [90] S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappan, Y. Jo, N.-M. Hwang, J.-G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12571.
- [91] B. Viswanath, P. Kundu, A. Halder, N. Ravishankar, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16866.
- [92] A. K. Ganguli, A. Ganguly, S. Vaidya, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 474.
- [93] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- [94] N. L. Rosi, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1547.
- [95] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3280.
- [96] S. Komarneni, *Curr. Sci. India* **2003**, *85*, 1730.
- [97] M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 440.
- [98] L. Gou, M. Chipara, J. M. Zaleski, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1755.



- [99] T. Yamamoto, H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 757.
- [100] F.-K. Liu, P.-W. Huang, Y.-C. Chang, C.-J. Ko, F.-H. Ko, T.-C. Chu, *J. Cryst. Growth* **2005**, 273, 439.
- [101] H. B. Yin, T. Yamamoto, Y. Wada, S. Yanagida, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 83, 66.
- [102] F.-K. Liu, P.-W. Huang, T.-C. Chu, F.-H. Ko, *Mater. Lett.* **2005**, 59, 940.
- [103] F. K. Liu, Y. C. Chang, F. H. Ko, T. C. Chu, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 373.
- [104] A. Pal, S. Shah, S. Devi, *Colloids Surf. A* **2007**, 302, 51.
- [105] D. S. Li, S. Komarneni, *Z. Naturforsch. B* **2006**, 61, 1566.
- [106] Z. L. Jiang, Z. W. Feng, X. C. Shen, *Chin. Chem. Lett.* **2001**, 12, 551.
- [107] T. Yamamoto, Y. Wada, T. Sakata, H. Mori, M. Goto, S. Hibino, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 158.
- [108] R. Abargues, R. Gradess, J. Canet-Ferrer, K. Abderrafi, J. L. Valdes, J. Martinez-Pastor, *New J. Chem.* **2009**, 33, 913.
- [109] M. Tsuji, Y. Nishizawa, M. Hashimoto, T. Tsuji, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 370.
- [110] M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, X. Zhang, *Colloids Surf. A* **2007**, 293, 185.
- [111] H. Katsuki, S. Komarneni, *J. Mater. Res.* **2003**, 18, 747.
- [112] H. Katsuki, S. Komarneni, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **2003**, 50, 745.
- [113] A. Pal, S. Shah, S. Devi, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 114, 530.
- [114] A. Singh, V. Raykar, *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286, 1667.
- [115] S. Kundu, H. Liang, *Colloids Surf. A* **2008**, 330, 143.
- [116] I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, *Langmuir* **2002**, 18, 2888.
- [117] S. Kundu, L. Peng, H. Liang, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6344.
- [118] B. L. He, J. J. Tan, Y. L. Kong, H. F. Liu, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 221, 121.
- [119] R. He, X. Qian, J. Yin, Z. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3783.
- [120] F. Gao, Q. Lu, S. Komarneni, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 856.
- [121] X. Sun, Y. Luo, *Mater. Lett.* **2005**, 59, 4048.
- [122] Y. J. Zhu, X. L. Hu, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 1140.
- [123] M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, T. Tsuji, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 1114.
- [124] M. Tsuji, N. Miyamae, M. Hashimoto, M. Nishio, S. Hikino, N. Ishigami, I. Tanaka, *Colloids Surf. A* **2007**, 302, 587.
- [125] M. Shen, Y. Sun, Y. Han, R. Yao, C. Yan, *Langmuir* **2008**, 24, 13161.
- [126] H. T. Zhu, C. Y. Zhang, Y. S. Yin, *J. Cryst. Growth* **2004**, 270, 722.
- [127] S. Komarneni, H. Katsuki, D. Li, A. S. Bhalla, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, S1305.
- [128] W. X. Tu, H. F. Liu, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2207.
- [129] R. Harpeness, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 698.
- [130] F. Bensebaa, N. Patrito, Y. Le Page, P. L'Ecuier, D. S. Wang, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3378.
- [131] W. Yu, W. Tu, H. Liu, *Langmuir* **1999**, 15, 6.
- [132] S. Komarneni, D. Li, B. Newalkar, H. Katsuki, A. S. Bhalla, *Langmuir* **2002**, 18, 5959.
- [133] R. Minami, Y. Kitamoto, T. Chikata, S. Kato, *Electrochim. Acta* **2005**, 51, 864.
- [134] R. Harpeness, Z. Peng, X. Liu, V. G. Pol, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 287, 678.
- [135] M. Shen, Y. Du, N. Hua, P. Yang, *Powder Technol.* **2006**, 162, 64.
- [136] V. Abdelsayed, A. Aljarash, M. S. El-Shall, Z. A. Al Othman, A. H. Alghamdi, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2825.
- [137] M. B. Mohamed, K. M. AbouZeid, V. Abdelsayed, A. A. Aljarash, M. S. El-Shall, *ACS Nano* **2010**, 4, 2766.
- [138] B. Baruwati, V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Green Chem.* **2009**, 11, 926.
- [139] S. Horikoshi, H. Abe, K. Torigoe, M. Abe, N. Serpone, *Nanoscale* **2010**, 2, 1441.
- [140] N. N. Mallikarjuna, R. S. Varma, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 686.
- [141] H. L. Nguyen, L. E. M. Howard, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes, I. M. Ross, A. Serres, H. Burckstummer, J. S. O. Evans, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 5136.
- [142] R. Luque, A. M. Balu, J. M. Campelo, C. Gonzalez-Arellano, M. J. Gracia, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 117, 408.
- [143] Z. J. Wu, S. H. Ge, M. H. Zhang, W. Li, K. Y. Tao, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 330, 359.
- [144] S. Shironita, T. Takasaki, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Catal. Lett.* **2009**, 129, 404.
- [145] T. C. Deivaraj, W. X. Chen, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2555.
- [146] W. X. Chen, J. Zhao, J. Y. Lee, Z. L. Liu, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 474.
- [147] D. L. Boxall, C. M. Lukehart, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 806.
- [148] Y. J. Zhu, X. L. Hu, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 1517.
- [149] S. Kundu, H. Liang, *Langmuir* **2008**, 24, 9668.
- [150] M. Tsuji, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, X. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 311.
- [151] L. Dongsheng, K. Sridhar, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 1510.
- [152] M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim, K. Kimura, X. Zhang, S. Hikino, M. Nishio, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 1801.
- [153] 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.
- [154] M. Tsuji, M. Nishio, P. Jiang, N. Miyamae, S. Lim, K. Matsumoto, D. Ueyama, X.-L. Tang, *Colloids Surf. A* **2008**, 317, 247.
- [155] R. Harpeness, A. Gedanken, *Langmuir* **2004**, 20, 3431.
- [156] H. Zhang, Y. Yin, Y. Hu, C. Li, P. Wu, S. Wei, C. Cai, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 11861.
- [157] T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, T. Yanagida, T. Kawai, Y. Wada, *Nanoscale* **2010**, 2, 515.
- [158] N. M. Bahadur, T. Furusawa, M. Sato, F. Kurayama, I. A. Siddique, N. Suzuki, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 355, 312.
- [159] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4063.
- [160] D. E. Clark, W. H. Sutton, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, 26, 299.
- [161] G. Oskam, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, 37, 161.
- [162] J. P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chaneac, D. Chiche, E. Tronc, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, 46, 299.
- [163] K. J. Rao, K. Mahesh, S. Kumar, *Bull. Mater. Sci.* **2005**, 28, 19.
- [164] W.-H. Li, *Mater. Lett.* **2008**, 62, 4149.
- [165] C. R. Patra, A. Gedanken, *New J. Chem.* **2004**, 28, 1060.
- [166] J.-J. Zhu, J.-M. Zhu, X.-H. Liao, J.-L. Fang, M.-G. Zhou, H.-Y. Chen, *Mater. Lett.* **2002**, 53, 12.
- [167] S. Baldassari, S. Komarneni, E. Mariani, C. Villa, *Mater. Res. Bull.* **2005**, 40, 2014.
- [168] V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma, *ACS Nano* **2009**, 3, 728.
- [169] V. Polshettiwar, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *Chem. Commun.* **2008**, 6318.
- [170] B. Baruwati, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18399.
- [171] M. L. Moreira, G. P. Mambrini, D. P. Volanti, E. R. Leite, M. O. Orlandi, P. S. Pizani, V. R. Mastelaro, C. O. Paiva-Santos, E. Longo, J. A. Varela, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5381.
- [172] E. K. Nyutu, C.-H. Chen, P. K. Dutta, S. L. Suib, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 9659.
- [173] W. Sun, Y. Pang, J. Li, W. Ao, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1772.
- [174] X. Zhu, J. Wang, Z. Zhang, J. Zhu, S. Zhou, Z. Liu, N. Ming, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91, 2683.
- [175] Y. Li, H. Li, R. Cao, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, 92, 2188.
- [176] A. Phuruangrat, D. J. Ham, S. J. Hong, S. Thongtem, J. S. Lee, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 1683.



- [177] B. Hu, L.-H. Wu, S.-J. Liu, H.-B. Yao, H.-Y. Shi, G.-P. Li, S.-H. Yu, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2277.
- [178] L. Espinal, K. A. Malinger, A. E. Espinal, A. M. Gaffney, S. L. Suib, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2572.
- [179] X. Jia, W. He, X. Zhang, H. Zhao, Z. Li, Y. Feng, *Nanotechnology* **2007**, 18, 075602.
- [180] Z. Luo, H. Li, J. Xia, W. Zhu, J. Guo, B. Zhang, *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1845.
- [181] T. Muraliganth, A. V. Murugan, A. Manthiram, *Chem. Commun.* **2009**, 7360.
- [182] X. Hu, J. Yu, *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 605.
- [183] L. Li, J. Ren, *Mater. Res. Bull.* **2006**, 41, 2286.
- [184] Siehe Lit. [85b].
- [185] Y.-W. Jun, J.-S. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3414.
- [186] E. Hammarberg, A. Prodi-Schwab, C. Feldmann, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 7437.
- [187] I. Bilecka, I. Djerdj, M. Niederberger, *Chem. Commun.* **2008**, 886.
- [188] I. Bilecka, P. Elser, M. Niederberger, *ACS Nano* **2009**, 3, 467.
- [189] L. Combemale, G. Caboche, D. Stuerger, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 2829.
- [190] X. Hu, J. Gong, L. Zhang, J. C. Yu, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4845.
- [191] J. J. Schneider, R. C. Hoffmann, J. Engstler, A. Klyszcz, E. Erdem, P. Jakes, R.-A. Eichel, L. Pitta-Bauermann, J. Bill, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2203.
- [192] Z. Ai, K. Deng, Q. Wan, L. Zhang, S. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 6237.
- [193] H. Zhang, X. Zhong, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Langmuir* **2008**, 24, 13748.
- [194] A. Taubert, Z. Li, *Dalton Trans.* **2007**, 723.
- [195] G. Bühler, D. Thölmann, C. Feldmann, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2224.
- [196] K. Ding, Z. Miao, Z. Liu, Z. Zhang, B. Han, G. An, S. Miao, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6362.
- [197] D. Zhang, G. Li, X. Yang, J. C. Yu, *Chem. Commun.* **2009**, 4381.
- [198] H. Hu, H. Yang, P. Huang, D. Cui, Y. Peng, J. Zhang, F. Lu, J. Lian, D. Shi, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3866.
- [199] X. Xu, M. Zhang, J. Feng, M. Zhang, *Mater. Lett.* **2008**, 62, 2787.
- [200] W.-W. Wang, Y.-J. Zhu, G.-F. Cheng, Y.-H. Huang, *Mater. Lett.* **2006**, 60, 609.
- [201] J. Xia, H. Li, Z. Luo, H. Shi, K. Wang, H. Shu, Y. Yan, *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, 70, 1461.
- [202] R. Jalal, E. K. Goharshadi, M. Abareshi, M. Moosavi, A. Yousefi, P. Nancarrow, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 121, 198.
- [203] L. Wu, J. Lian, G. Sun, X. Kong, W. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2897.
- [204] S.-W. Cao, Y.-J. Zhu, G.-F. Cheng, Y.-H. Huang, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 171, 431.
- [205] S.-W. Cao, Y.-J. Zhu, *Acta Mater.* **2009**, 57, 2154.
- [206] S. Anandan, J. J. Wu, *Mater. Lett.* **2009**, 63, 2387.
- [207] C.-Y. Cao, Z.-M. Cui, C.-Q. Chen, W.-G. Song, W. Cai, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 9865.
- [208] F. Gao, Q. Lu, S. Komarneni, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 3812.
- [209] X.-H. Liao, J.-J. Zhu, J.-Z. Xu, H.-Y. Chen, J.-M. Zhu, *Chem. Commun.* **2001**, 937.
- [210] H. Wang, J.-J. Zhu, J.-M. Zhu, X.-H. Liao, S. Xu, T. Ding, H.-Y. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 3794.
- [211] A. Bonamartini Corradi, F. Bondioli, A. M. Ferrari, T. Manfredini, *Mater. Res. Bull.* **2006**, 41, 38.
- [212] D. S. Raj, T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, N. Donato, M. Latino, G. Neri, *Sci. Adv. Mater.* **2010**, 2, 432.
- [213] L.-H. Ai, J. Jiang, *Powder Technol.* **2009**, 195, 11.
- [214] Y. Ding, L. Xu, C. Chen, X. Shen, S. L. Suib, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8177.
- [215] H. Wang, J.-Z. Xu, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen, *J. Cryst. Growth* **2002**, 244, 88.
- [216] D. P. Volanti, M. O. Orlandi, J. Andres, E. Longo, *CrystEngComm* **2010**, 12, 1696.
- [217] Y. Zhao, J.-J. Zhu, J.-M. Hong, N. Bian, H.-Y. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4072.
- [218] J. Liu, S. Wang, Q. Wang, B. Geng, *Sens. Actuators B* **2009**, 143, 253.
- [219] X. Hu, J. C. Yu, J. Gong, Q. Li, G. Li, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2324.
- [220] X. Hu, J. C. Yu, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 880.
- [221] H. Katsuki, S. Komarneni, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 2313.
- [222] B. Xue, R. Liu, Z.-D. Xu, Y.-F. Zheng, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 1058.
- [223] W. W. Wang, Y. J. Zhu, M. L. Ruan, *J. Nanopart. Res.* **2007**, 9, 419.
- [224] X. Liao, J. Zhu, W. Zhong, H.-Y. Chen, *Mater. Lett.* **2001**, 50, 341.
- [225] X. Guo, Y. Deng, D. Gu, R. Che, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 6706.
- [226] H. Katsuki, A. Shiraiishi, S. Komarneni, W. J. Moon, S. Toh, K. Kaneko, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2004**, 112, 384.
- [227] X. Hu, J. C. Yu, J. Gong, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 11180.
- [228] X. Du, C. Wang, M. Chen, Y. Jiao, J. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 2643.
- [229] L.-X. Yang, Y.-J. Zhu, H. Tong, W.-W. Wang, G.-F. Cheng, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 1225.
- [230] P. Yu, X. Zhang, Y. Chen, Y. Ma, Z. Qi, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 118, 303.
- [231] K. Wang, T. Huang, H. Liu, Y. Zhao, H. Liu, C. Sun, *Colloids Surf. A* **2008**, 325, 21.
- [232] R. Pan, Y. Wu, Q. Wang, Y. Hong, *Chem. Eng. J.* **2009**, 153, 206.
- [233] D.-S. Wu, C.-Y. Han, S.-Y. Wang, N.-L. Wu, I. A. Rusakova, *Mater. Lett.* **2002**, 53, 155.
- [234] J. Jouhannaud, J. Rossignol, D. Stuerger, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 1439.
- [235] M. Krishna, S. Komarneni, *Ceram. Int.* **2009**, 35, 3375.
- [236] J. Spatz, S. Mößmer, M. Möller, M. Kocher, D. Neher, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 473.
- [237] P. Periyat, N. Leyland, D. E. McCormack, J. Colreavy, D. Corr, S. C. Pillai, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 3650.
- [238] T. Yamamoto, Y. Wada, H. Yin, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **2002**, 964.
- [239] V. G. Pol, Y. Langzam, A. Zaban, *Langmuir* **2007**, 23, 11211.
- [240] G. J. Wilson, G. D. Will, R. L. Frost, S. A. Montgomery, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1787.
- [241] M. Inada, K. Kamada, N. Enomoto, J. Hojo, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, 114, 814.
- [242] E. Gressel-Michel, D. Chaumont, D. Stuerger, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 285, 674.
- [243] S. Baldassari, S. Komarneni, E. Mariani, C. Villa, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 3238.
- [244] T. Suprabha, H. Roy, J. Thomas, K. Praveen Kumar, S. Mathew, *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, 4, 144.
- [245] A. B. Corradi, F. Bondioli, B. Focher, A. M. Ferrari, C. Grippo, E. Mariani, C. Villa, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 2639.
- [246] L. X. Zhang, P. Liu, Z. X. Su, *Chin. J. Chem.* **2006**, 24, 19.
- [247] N. Le Houx, G. Pourroy, F. Camerel, M. Comet, D. Spitzer, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 155.
- [248] X.-L. Hu, Y.-J. Zhu, S.-W. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 88, 421.
- [249] S. Cho, S.-H. Jung, K.-H. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 12769.
- [250] S. Komarneni, M. Bruno, E. Mariani, *Mater. Res. Bull.* **2000**, 35, 1843.
- [251] D. Ledwith, S. C. Pillai, G. W. Watson, J. M. Kelly, *Chem. Commun.* **2004**, 2294.
- [252] S. C. Padmanabhan, D. Ledwith, S. C. Pillai, D. E. McCormack, J. M. Kelly, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 9250.

- [253] D. K. Bhat, *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, 3, 31.
- [254] L.-Y. Yang, S.-Y. Dong, J.-H. Sun, J.-L. Feng, Q.-H. Wu, S.-P. Sun, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 179, 438.
- [255] P. Zhu, J. Zhang, Z. Wu, Z. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 3148.
- [256] S. Erten-Ela, S. Cogal, S. Icli, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 1855.
- [257] J. Liang, Z. Deng, X. Jiang, F. Li, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3602.
- [258] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, C. Siligardi, G. C. Pellacani, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 2728.
- [259] C. Bousquet-Berthelin, D. Chaumont, D. Stuerger, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 616.
- [260] F. Bensebaa, F. Zavaliche, P. L'Ecuyer, R. W. Cochrane, T. Veres, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 277, 104.
- [261] L. Zhang, X.-F. Cao, Y.-L. Ma, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Cryst. EngComm* **2010**, 12, 207.
- [262] L. Zhenyu, X. Guangliang, Z. Yalin, *Nanoscale Res. Lett.* **2007**, 2, 40.
- [263] T. Krishnaveni, S. Komarneni, S. R. Murthy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2006**, 36, 143.
- [264] K. Sadhana, K. Praveena, S. Bharadwaj, S. R. Murthy, *J. Alloys Compd.* **2009**, 472, 484.
- [265] L. Xu, Y.-S. Ding, C.-H. Chen, L. Zhao, C. Rimkus, R. Joesten, S. L. Suib, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 308.
- [266] M.-Y. Cheng, B.-J. Hwang, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 337, 265.
- [267] H. Wu, M. Shao, J. Gu, X. Wei, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 2166.
- [268] J. Liu, K. Li, H. Wang, M. Zhu, H. Yan, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 396, 429.
- [269] C. S. Xavier, J. C. Sczancoski, L. S. Cavalcante, C. O. Paiva-Santos, J. A. Varela, E. Longo, M. S. Li, *Solid State Sci.* **2009**, 11, 2173.
- [270] O. Palchik, J. Zhu, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1251.
- [271] W. Sun, J. Li, *Mater. Lett.* **2006**, 60, 1599.
- [272] S. H. Jung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Hwang, S.-E. Park, J.-S. Chang, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 3161.
- [273] L. Junliang, Z. Yanwei, G. Cuijing, Z. Wei, Y. Xiaowei, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 993.
- [274] H. Zhang, J. Liu, H. Wang, W. Zhang, H. Yan, *J. Nanopart. Res.* **2008**, 10, 767.
- [275] A. J. Paula, M. A. Zaghet, E. Longo, J. A. Varela, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1300.
- [276] S. Mahapatra, S. K. Nayak, G. Madras, T. N. G. Row, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 6509.
- [277] H. Wang, Y. Meng, H. Yan, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 553.
- [278] J. H. Ryu, C. S. Lima, W.-C. Oh, K. B. Shim, *J. Ceram. Process. Res.* **2004**, 5, 316.
- [279] F. Bondioli, A. M. Ferrari, L. Lusvarghi, T. Manfredini, S. Nannarone, L. Pasquali, G. Selvaggi, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1061.
- [280] M. Godinho, C. Ribeiro, E. Longo, E. R. Leite, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 384.
- [281] M. Godinho, R. D. Goncalves, E. R. Leite, C. W. Raubach, N. L. V. Carreno, L. F. D. Probst, E. Longo, H. V. Fajardo, *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 593.
- [282] F. Conrad, Y. Zhou, M. Yulikov, K. Hametner, S. Weyeneth, G. Jeschke, D. Günther, J.-D. Grunwaldt, G. R. Patzke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2036.
- [283] A. F. Shojaie, M. H. Loghmani, *Chem. Eng. J.* **2010**, 157, 263.
- [284] E. Hammarberg, A. Prodi-Schwab, C. Feldmann, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 334, 29.
- [285] G. Glaspell, L. Fuoco, M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17350.
- [286] F. Bondioli, C. Leonelli, T. Manfredini, A. M. Ferrari, M. C. Caracoché, P. C. Rivas, A. M. Rodríguez, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 633.
- [287] J. A. Gerbec, D. Magana, A. Washington, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15791.
- [288] A. L. Washington II, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8916.
- [289] A. L. Washington, G. F. Strouse, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3586.
- [290] A. L. Washington, G. F. Strouse, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2770.
- [291] Q. Song, X. Ai, T. Topuria, P. M. Rice, F. H. Alharbi, A. Bagabas, M. Bahattab, J. D. Bass, H.-C. Kim, J. C. Scott, R. D. Miller, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4971.
- [292] M. A. Sliem, A. Chemseddine, U. Bloeck, R. A. Fischer, *CrystEngComm* **2011**, 13, 483.
- [293] A. B. Panda, G. Glaspell, M. S. El-Shall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2790.
- [294] Y. He, H.-T. Lu, L.-M. Sai, W.-Y. Lai, Q.-L. Fan, L.-H. Wang, W. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 13352.
- [295] Y. He, L.-M. Sai, H.-T. Lu, M. Hu, W.-Y. Lai, Q.-L. Fan, L.-H. Wang, W. Huang, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 359.
- [296] W. Li, D. Li, W. Zhang, Y. Hu, Y. He, X. Fu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 2154.
- [297] S. Kundu, H. Lee, H. Liang, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 121.
- [298] E. Caponetti, D. C. Martino, M. Leone, L. Pedone, M. L. Saladino, V. Vetri, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 304, 413.
- [299] E. Caponetti, L. Pedone, R. Massa, *Mater. Res. Innovations* **2004**, 8, 44.
- [300] C. C. Landry, J. Lockwood, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 699.
- [301] C. Sun, J. S. Gardner, G. Long, C. Bajracharya, A. Thurber, A. Punnoose, R. G. Rodriguez, J. J. Pak, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2699.
- [302] J. Gardner, E. Shurdha, C. Wang, L. Lau, R. Rodriguez, J. Pak, *J. Nanopart. Res.* **2008**, 10, 633.
- [303] A. Pein, M. Baghbazadeh, T. Rath, W. Haas, E. Maier, H. Amenitsch, F. Hofer, C. O. Kappe, G. Trimmel, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 193.
- [304] C.-C. Wu, C.-Y. Shiau, D. W. Ayele, W.-N. Su, M.-Y. Cheng, C.-Y. Chiu, B.-J. Hwang, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4185.
- [305] Y.-J. Zhu, W.-W. Wang, R.-J. Qi, X.-L. Hu, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1410.
- [306] J. W. Liu, F. Chen, M. Zhang, H. Qi, C. L. Zhang, S. H. Yu, *Langmuir* **2010**, 26, 11372.
- [307] X.-H. Liao, H. Wang, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen, *Mater. Res. Bull.* **2001**, 36, 2339.
- [308] H.-Q. Wang, T. Nann, *ACS Nano* **2009**, 3, 3804.
- [309] Z. Quan, P. Yang, C. Li, J. Yang, D. Yang, Y. Jin, H. Lian, H. Li, J. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 4018.
- [310] C. Lorbeer, J. Cybinska, A.-V. Mudring, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 571.
- [311] D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12659.
- [312] D. D. Lovingood, G. F. Strouse, *Nano Lett.* **2008**, 8, 3394.
- [313] G. Bühler, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4864.
- [314] A. Zharkouskaya, C. Feldmann, K. Trampert, W. Heering, U. Lemmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 873.
- [315] G. Bühler, A. Zharkouskaya, C. Feldmann, *Solid State Sci.* **2008**, 10, 461.
- [316] G. Bühler, C. Feldmann, *Appl. Phys. A* **2007**, 87, 631.
- [317] W. Li, J. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11679.
- [318] L. Ma, L.-M. Xu, W.-X. Chen, Z.-D. Xu, *Mater. Lett.* **2009**, 63, 1635.
- [319] A. V. Murugan, T. Muraliganth, P. J. Ferreira, A. Manthiram, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 946.
- [320] T. Muraliganth, A. V. Murugan, A. Manthiram, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5661.

- [321] A. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14665.
- [322] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188.
- [323] I. Bilecka, A. Hintennach, I. Djerdj, P. Novak, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5125.
- [324] J. Ziegler, A. Merkulov, M. Grabolle, U. Resch-Genger, T. Nann, *Langmuir* **2007**, *23*, 7751.
- [325] W. Schumacher, A. Nagy, W. J. Waldman, P. K. Dutta, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12132.
- [326] Y. He, H. T. Lu, L. M. Sai, W. Y. Lai, Q. L. Fan, L. H. Wang, W. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13370.
- [327] Y. He, H. T. Lu, L. M. Sai, Y. Y. Su, M. Hu, C. H. Fan, W. Huang, L. H. Wang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3416.
- [328] M. D. Roy, A. A. Herzing, S. H. De Paoli Lacerda, M. L. Becker, *Chem. Commun.* **2008**, 2106.
- [329] D. Zhu, X. Jiang, C. Zhao, X. Sun, J. Zhang, J.-J. Zhu, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5226.
- [330] W. Jian, J. Zhuang, W. Yang, Y. Bai, *J. Lumin.* **2007**, *126*, 735.
- [331] J. Zhu, M. Zhou, J. Xu, X. Liao, *Mater. Lett.* **2001**, *47*, 25.
- [332] Y. Wada, H. Kuramoto, J. Anand, T. Kitamura, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1936.
- [333] S. Karan, B. Mallik, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16734.
- [334] T. Serrano, I. Gómez, R. Colás, J. Cavazos, *Colloids Surf. A* **2009**, *338*, 20.
- [335] J. He, X.-N. Zhao, J.-J. Zhu, J. Wang, *J. Cryst. Growth* **2002**, *240*, 389.
- [336] M.-Q. Zhu, Z. Gu, J.-B. Fan, X.-B. Xu, J. Cui, J.-H. Liu, F. Long, *Langmuir* **2009**, *25*, 10189.
- [337] J. Zhu, O. Palchik, S. Chen, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7344.
- [338] O. Palchik, R. Kerner, A. Gedanken, A. M. Weiss, M. A. Slifkin, V. Palchik, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 874.
- [339] A. V. Firth, Y. Tao, D. Wang, J. Ding, F. Bensebaa, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4367.
- [340] X. Cao, C. Zhao, X. Lan, D. Yao, W. Shen, *J. Alloys Compd.* **2009**, *474*, 61.
- [341] J. L. Duan, L. X. Song, J. H. Zhan, *Nano Res.* **2009**, *2*, 61.
- [342] L. Li, H. Qian, J. Ren, *Chem. Commun.* **2005**, 528.
- [343] H. Grisaru, O. Palchik, A. Gedanken, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, Y. R. Hacohen, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4814.
- [344] X.-H. Liao, N.-Y. Chen, S. Xu, S.-B. Yang, J.-J. Zhu, *J. Cryst. Growth* **2003**, *252*, 593.
- [345] X.-H. Liao, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen, *Mater. Sci. Eng. B* **2001**, *85*, 85.
- [346] F. Bensebaa, C. Durand, A. Aouadou, L. Scoles, X. Du, D. Wang, Y. Le Page, *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12*, 1897.
- [347] H. Grisaru, O. Palchik, A. Gedanken, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7148.
- [348] H. Grisaru, V. Pol, A. Gedanken, I. Nowik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1859.
- [349] T. Ding, J.-R. Zhang, S. Long, J.-J. Zhu, *Microelectron. Eng.* **2003**, *66*, 46.
- [350] Y. Zhao, X.-H. Liao, J.-M. Hong, J.-J. Zhu, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *87*, 149.
- [351] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 7553.
- [352] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 667.
- [353] T. Ding, J.-J. Zhu, *Mater. Sci. Eng. B* **2003**, *100*, 307.
- [354] Y. Zhao, J. M. Hong, J. J. Zhu, *J. Cryst. Growth* **2004**, *270*, 438.
- [355] R. He, X.-F. Qian, J. Yin, H.-A. Xi, L.-J. Bian, Z.-K. Zhu, *Colloids Surf. A* **2003**, *220*, 151.
- [356] D. Han, C. Song, X. Li, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *116*, 41.
- [357] H. Qian, X. Qiu, L. Li, J. Ren, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9034.
- [358] H. Wang, J.-R. Zhang, J.-J. Zhu, *J. Cryst. Growth* **2001**, *233*, 829.
- [359] O. Palchik, R. Kerner, Z. Zhu, A. Gedanken, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 530.
- [360] F. Gao, Q. Lu, X. Meng, S. Komarneni, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 2377.
- [361] R. Harpeness, A. Gedanken, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1191.
- [362] R. Harpeness, A. Gedanken, A. M. Weiss, M. A. Slifkin, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2603.
- [363] Q. Lu, F. Gao, S. Komarneni, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1649.
- [364] a) S. Komarneni, M. C. D'Arrigo, C. Leonelli, G. C. Pellacani, H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 3041; b) S. Komarneni, R. Roy, Q. H. Li, *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 1393.
- [365] M. Z. C. Hu, M. T. Harris, C. H. Byers, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *198*, 87.
- [366] S. H. Jhung, T. Jin, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4410.
- [367] S. Komarneni, H. Katsuki, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 1537.
- [368] D. M. Oman, K. M. Dugan, J. L. Killian, V. Ceekala, C. S. Ferekides, D. L. Morel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, *58*, 361.
- [369] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 882.
- [370] W. C. Conner, G. A. Tompsett, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2110.
- [371] S. J. Vallee, W. C. Conner, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15459.
- [372] X. Hu, J. C. Yu, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6743.
- [373] D. Tamara, W. Wim, H. Stephanie, S. S. Ulrich, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1287.
- [374] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3343.
- [375] D. Issadore, K. J. Humphry, K. A. Brown, L. Sandberg, D. A. Weitz, R. M. Westervelt, *Lab Chip* **2009**, *9*, 1701.
- [376] S. Horikoshi, H. Abe, T. Sumi, K. Torigoe, H. Sakai, N. Serpone, M. Abe, *Nanoscale* **2011**, *3*, 1697.
- [377] C. L. Dube, S. C. Kashyap, D. C. Dube, D. K. Agarwal, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 213107.
- [378] S. Marre, K. F. Jensen, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1183.
- [379] A. M. Nightingale, J. C. de Mello, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8454.