

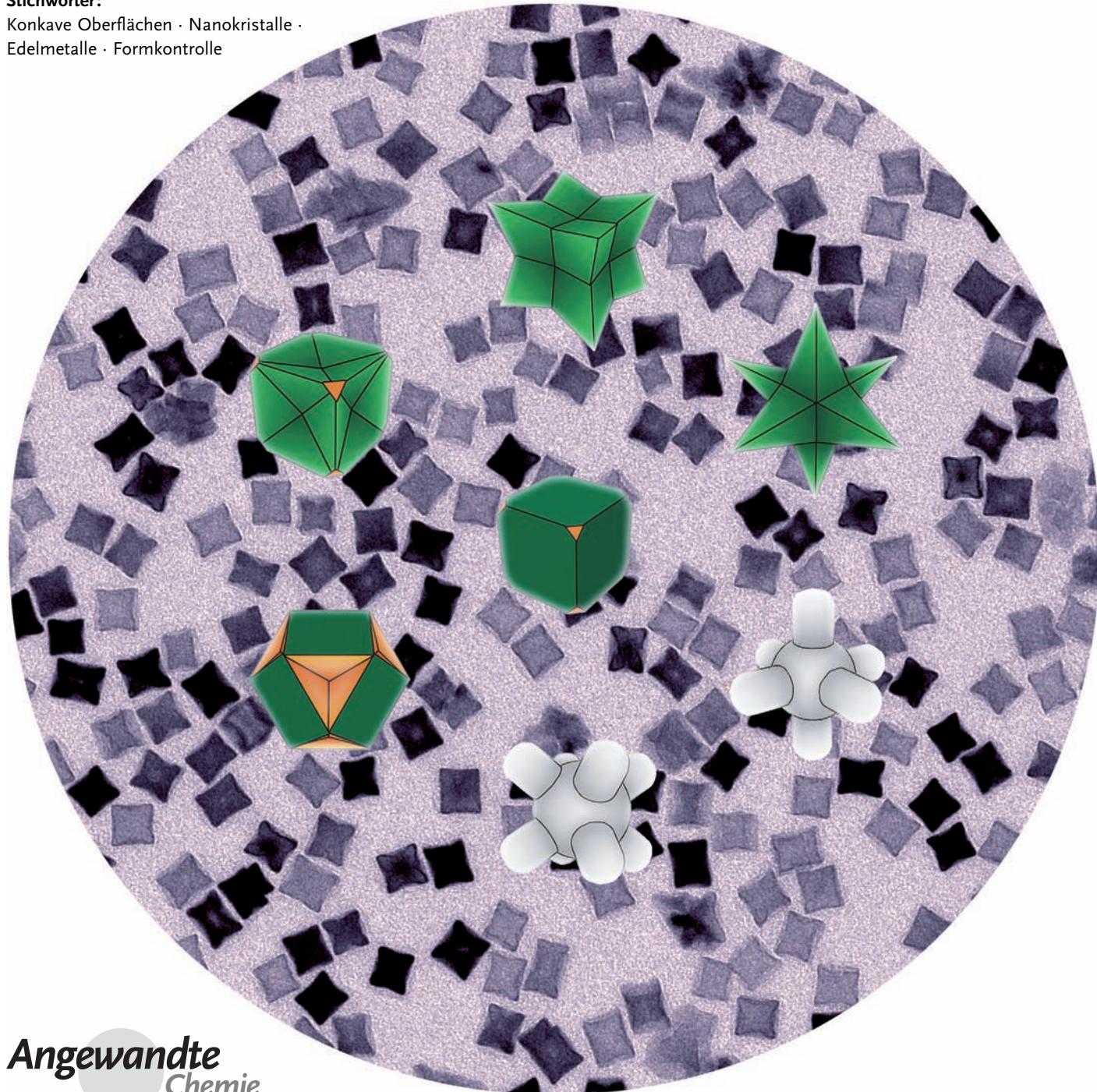
Edelmetall-Nanokristalle mit konkaven Oberflächen: Synthese und Anwendungen

Hui Zhang, Mingshang Jin und Younan Xia*

Stichwörter:

Konkave Oberflächen · Nanokristalle ·

Edelmetalle · Formkontrolle



Metallische Nanokristalle mit konkaven Oberflächen sind aufgrund ihrer hoch indizierten Flächen, Oberflächenvertiefungen und scharfen Ecken und Kanten für viele Anwendungen in der Katalyse, Plasmonik und oberflächenverstärkten Spektroskopie interessant. Zwei wesentliche Fragen stehen mit dieser neuartigen Klasse von Nanokristallen in Zusammenhang: 1) Wie erzeugt man eine konkave Oberfläche mit negativer Krümmung, die wegen ihres höheren Energiegehalts im Vergleich zur konvexen Oberfläche thermodynamisch benachteiligt ist? 2) Wie stabilisiert man die Morphologie eines Nanokristalls mit konkaven Strukturen an der Oberfläche? In jüngster Zeit wurden mehrere Protokolle zur Synthese von Edelmetall-Nanokristallen mit konkaven Oberflächen entwickelt. Dieser Aufsatz fasst diese Entwicklungen mit dem Ziel zusammen, neue Einblicke in die Kristallwachstumsmechanismen zu gewinnen. Wir konzentrieren uns auf zwei allgemeine Strategien: 1) ortsspezifisches Ablösen von Atomen durch Ätzvorgänge und galvanischen Austausch und 2) richtungskontrolliertes Überwachsen durch flächenselektives Capping, kinetische Kontrolle und templatgelenkte Epitaxie. Wir beschreiben außerdem die katalytischen und elektrokatalytischen Eigenschaften konkaver Nanokristalle.

1. Einleitung

Die Eigenschaften eines Nanokristalls werden von einem Satz von Parametern wie Zusammensetzung, Größe, Form, Morphologie und Struktur (kompakt/hohl) bestimmt.^[1–3] Durch geeignete Anpassung dieser Parameter können die Eigenschaften nanokristalliner Materialien gezielt eingestellt und für eine bestimmte Anwendung optimiert werden. Insbesondere hat die Formkontrolle von Edelmetall- und anderen Nanokristallen in den letzten Jahren ein enormes Interesse erfahren. Das gezielte Einstellen der Form eines Nanokristalls erscheint zunächst wie eine wissenschaftliche Kuriosität, geht aber weit über die reine Ästhetik hinaus. So beeinflusst z.B. die Form von Ag- oder Au-Nanokristallen ihre lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) und ihr Verhalten in Anwendungen wie der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (SERS).^[4] Die Kristallform bestimmt auch die Flächen und die Oberflächenstruktur eines Metall-Nanokristalls sowie den Anteil an Atomen an den Ecken und Kanten.^[5,6] All diese Merkmale sind für Anwendungen in der heterogenen Katalyse entscheidend. Dank der Bemühungen zahlreicher Forschungsgruppen sind Metall-Nanokristalle mit unterschiedlichsten Formen bekannt, z.B. Würfel, Oktaeder, Tetraeder, Kuboktaeder, Dekaeder, Iko-saeder, Bipyramiden, Plättchen, Scheiben, Stäbe und Drähte.^[7,8] Eine wesentliche Einschränkung ist, dass es sich bei diesen Nanokristallen um Polyeder mit konvexer Oberfläche handelt.

Verglichen mit den enormen Erfolgen bei der formkontrollierten Synthese von Nanokristallen mit konvexen Oberflächen befindet sich die Synthese von Nanokristallen mit konkaver Oberfläche noch in den Anfängen. Um zu einer

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7775
2. Zwei Ansätze zur Synthese konkaver Nanokristalle	7776
3. Konkave Nanokristalle durch spezifisches Ablösen	7778
4. Konkave Nanokristalle durch richtungsgesteuertes Überwachsen	7782
5. Katalytische Eigenschaften und Anwendungen	7789
6. Zusammenfassung und Ausblick	7790

konkaven Struktur zu gelangen, müsste eine Oberfläche nach innen gekrümmmt oder ausgehöhlt werden, sodass Regionen mit negativer Krümmung vorhanden sind. Für ein zweidimensionales System kann eine konkave Struktur als ein Polygon definiert werden, das zumindest einen Innenwinkel größer als 180° aufweist. Das gleiche Konzept kann auf dreidimensionale Systeme übertragen werden, indem man die Querschnittsflächen betrachtet. Im Allgemeinen sind Flächen mit höherer Indizierung als {100}, {110} und {111} am Aufbau konkaver Oberflächen beteiligt. Infolge ihrer hoch indizierten Flächen und negativen Krümmung kann man erwarten, dass Nanokristalle mit konkaven Oberflächen unentdeckte oder verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu ihren konvexen Gegenstücken haben.^[9–12] So wurde für eine Reihe von Edelmetall-Katalysatoren gezeigt, dass hoch indizierte Flächen zu einer erhöhten Aktivität aufgrund der hohen Dichte an atomaren Stufen und Knicken mit niedriger Koordinationszahl führen.^[13,14] Es sei daran erinnert, dass Nanostruk-

[*] Prof. Y. Xia

The Wallace H. Coulter Department of Biomedical Engineering, Georgia Institute of Technology and Emory University, School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology Atlanta, GA 30332 (USA)

E-Mail: younan.xia@bme.gatech.edu

Dr. H. Zhang

State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University Hangzhou, Zhejiang 310027 (P.R. China)

Dr. M. Jin

Center for Materials Chemistry, Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University Xi'an, Shanxi 710049 (P.R. China)

turen mit Verästelungen an der Oberfläche naturgemäß konkave Regionen aufweisen.^[15] Hier beschränken wir unsere Diskussion auf einkristalline Systeme, bei denen die Verästelungen epitaktisch auf unterschiedlichen Flächen der polyedrischen Kerne gewachsen sind.

In den letzten Jahren wurden viele Methoden zur Synthese von Edelmetall-Nanokristallen aus Ag, Au, Pd, Pt, Rh und ihren dimetallischen Kombinationen entwickelt. Die Methoden können in zwei komplementäre Strategien unterteilt werden: ortsspezifisches Ablösen (site-specific dissolution) und richtungskontrolliertes Überwachsen (directionally controlled overgrowth). Verläuft der Ablöseprozess inhomogen auf der Nanokristalloberfläche, so geht diejenige Region, die schneller abgelöst wird, in eine konkave Oberfläche über. Was das Überwachsen betrifft, so ist es aus thermodynamischer Sicht unmöglich, eine konkave Struktur zu erzeugen. Die freie Gibbs-Energie einer konkaven Struktur ist immer niedriger als die freie Gibbs-Energie einer flachen oder konvexen Struktur. Dies resultiert in einem bevorzugten oder schnelleren Wachstum konkaver Regionen, entsprechend einer „Einebnung“ konkaver Strukturmerkmale.^[16] In diesem Fall ist man auf die Verwendung eines Capping-Reagens oder eines Templaats und/oder der Anwendung kinetischer Kontrolle bei der Herstellung von Nanokristallen mit konkaven Oberflächen angewiesen.

Wir beginnen unsere Diskussion mit einer kurzen Beschreibung der Arten konkaver Nanokristalle, die durch Ablöse- und Überwachungsmethoden hergestellt werden können. Anschließend berichten wir über die neuesten Fortschritte bei der experimentellen Umsetzung dieser Synthesemethoden, mit Schwerpunkt auf den folgenden Methoden: spezifisches Ätzen, galvanischer Austausch, flächenselektives Capping, kinetisch kontrolliertes Überwachsen und templat-gelenkte Epitaxie. Abschließend stellen wir einige Beispiele vor, die die einzigartigen Eigenschaften nanokristalliner Metalle mit konkaven Oberflächen für Anwendungen in der Katalyse und Elektrokatalyse illustrieren.



Younan Xia wurde 1965 in Jiangsu, China, geboren und studierte an der University of Science and Technology of China sowie an der University of Pennsylvania (Master 1993). 1996 promovierte er in Physikalischer Chemie an der Harvard University bei Prof. George M. Whitesides. Er begann 1997 als Assistant Professor an der University of Washington (Seattle) und wurde dort 2002 zum Associate Professor und 2004 zum Full Professor befördert. 2007 erhielt er einen Ruf auf die James M. McKelvey-Professur in St. Louis, bevor er Anfang 2012 als Brock

Family Chair und GRA Eminent Scholar an das Georgia Institute of Technology wechselte. Seine Forschungsinteressen liegen in den Bereichen Nanomaterialien, Biomaterialien, Nanomedizin, regenerative Medizin, Elektrospinnverfahren und Kolloidwissenschaften.

2. Zwei Ansätze zur Synthese konkaver Nanokristalle

Ablösen und Überwachsen sind zwei komplementäre Methoden zur Herstellung von Nanokristallen mit konkaven Oberflächen. Der Einfachheit halber wollen wir uns vorstellen, dass beide Methoden von einem konvexen Nanokristall mit niedrig indizierten Flächen wie {100}, {110} und {111} ausgehen. Der Unterschied in den Ablösungs- und Überwachungsgeschwindigkeiten unterschiedlicher kristallographischer Flächen bestimmt ganz entscheidend die endgültige Form oder Morphologie des Produkts. Da Edelmetall-Nanokristalle typischerweise in Luft hergestellt werden und die Reaktionslösungen oftmals Halogenidionen wie Cl⁻ oder Br⁻ enthalten, sind Nanokristalle mit Zwillingsfehlern (z.B. Bipyramiden, Dekaeder und Ikosaeder) aufgrund der oxidativen Ätzwirkung der Halogenidionen und von O₂^[17-19] kaum beständig. Infolgedessen konzentrieren wir uns hier auf die Bildung konkaver Nanokristalle aus einkristallinen Polyedern wie Würfeln, Oktaedern und Tetraedern, die an den Ecken leicht abgeflacht sind und eine Mischung aus {100}- und {111}-Flächen aufweisen. Diese polyedrischen Nanokristalle können als Template für ein spezifisches Ablösen oder als Impfkristalle für einen Überwachungsvorgang zur Bildung von Nanokristallen mit konkaver Oberflächenstruktur dienen.

Die Form oder Morphologie des Produkts, das aus einem konvexen Polyeder hervorgeht, wird vom Unterschied in der Ablösungs- oder Überwachungsgeschwindigkeit der drei kristallographischen Flächen {100}, {110} und {111} bestimmt. Es gibt sieben Kombinationen dieser Ablösungs- oder Überwachungsgeschwindigkeiten, wobei die Flächen {100}, {110}, {111}, {100} + {110}, {100} + {111}, {110} + {111} und {100} + {110} + {111} dominieren. In der Praxis führen nur vier dieser Kombinationen, d.h. {100}, {111}, {100} + {110} und {110} + {111}, zur Bildung von Nanokristallen mit konkaven Oberflächen. Die anderen drei Kombinationen lassen sich entweder nur sehr schwer experimentell realisieren oder liefern Nanokristalle mit konvexen Oberflächen.

In Tabelle 1 sind konkave Nanokristalle, die durch spezifisches Ablösen hergestellt werden konnten, zusammenge-



Hui Zhang wurde 1977 in Zhejiang, China, geboren. Er studierte Materialwissenschaften an der Zhejiang University (Bachelor 1995) und promovierte dort 2005. Nach einer Anstellung als Dozent wurde er 2006 zum Associate Professor an der Zhejiang University befördert. 2009 bis 2011 verbrachte er einen Gastaufenthalt in der Arbeitsgruppe von Prof. Xia. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese und Anwendung nanostrukturierter Edelmetalle.

Tabelle 1: Mögliche konkave Nanokristalle, die durch spezifische Ablösevorgänge an Würfeln, Oktaedern und Tetraedern synthetisiert wurden (alle mit leicht abgeflachten Ecken).

Flächen	Würfel	Oktaeder	Tetraeder
(100)			
(111)			
$\langle 100 \rangle + \langle 110 \rangle$			
$\langle 110 \rangle + \langle 111 \rangle$			

fasst. Ausgehend von einem kubischen Nanokristall mit leicht abgeflachten Ecken könnte man durch bevorzugte Bildung von Vertiefungen auf allen sechs {100}-Flächen einen konkaven Würfel erhalten. Die bevorzugte Bildung von Vertie-



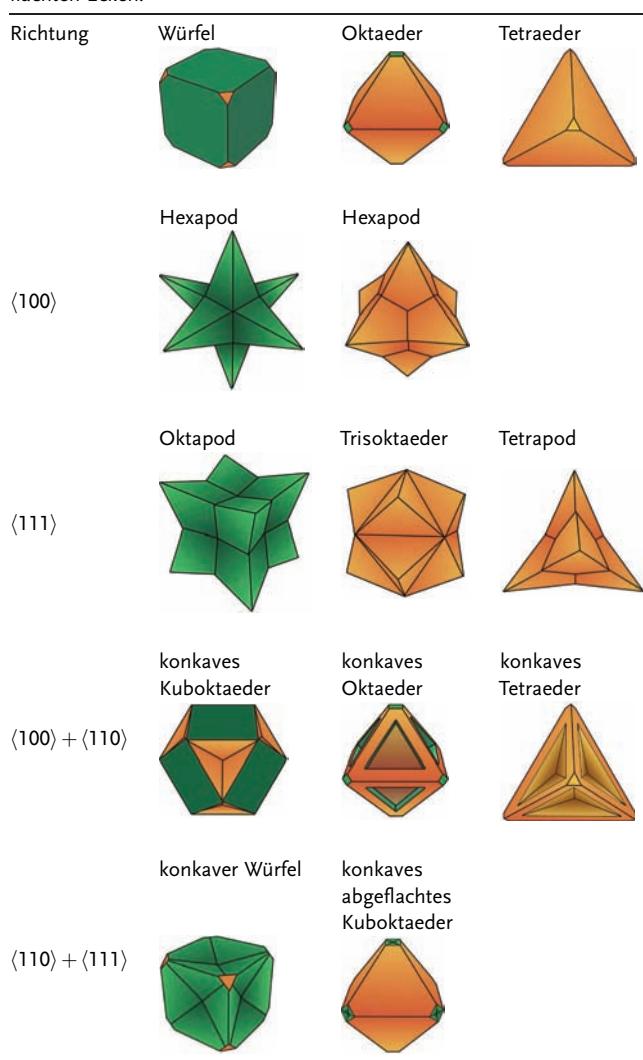
Mingshang Jin wurde 1984 in Zhejiang, China, geboren. Er studierte Chemie an der Xiamen University (Bachelor 2006) und promovierte dort 2012 in Physikalischer Chemie bei Prof. Zhaoxiong Xie. 2009 bis 2011 verbrachte er als Gastwissenschaftler in der Arbeitsgruppe von Prof. Xia. Anfang 2012 begann er seine Tätigkeit als Professor für Materialchemie an der Xi'an Jiaotong University, China. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung und Synthese von Metall-Nanomaterialien für Anwendungen in Brennstoffzellen, Abgaskatalysatoren und in der Wasserspaltung.

fung könnte auch an den acht Ecken oder {111}-Flächen des Würfels stattfinden, was zu einem konkaven Kuboktaeder mit einem großen Anteil an {100}-Flächen führt. Oktapoden und Hexapoden mit konkaven Oberflächen entstehen, wenn die Bildung der Vertiefungen bevorzugt auf den {100} + {110}- bzw. {110} + {111}-Flächen stattfindet. Im Vergleich mit einem abgeflachten Würfel hat ein abgeflachtes Oktaeder zwar dieselbe Symmetrie, weist aber ein anderes Größenverhältnis der {100}- und {111}-Flächen auf. Infolgedessen sollte man ähnliche konkave Nanokristalle erhalten, wenn man von einem abgeflachten Oktaeder oder einem abgeflachten Würfel ausgeht – mit der Ausnahme, dass sich die Größenverhältnisse der Flächen an der Kristalloberfläche unterscheiden. Im Unterschied dazu kann ein abgeflachtes Tetraeder bei einem selektiven Ablösevorgang in unterschiedliche Formen übergehen. Ein abgeflachtes Tetraeder, das an den {111}-Flächen ausgehöhlt wird, geht in ein konkaves Tetraeder über, und ein selektives Ablösen an den {100}- und {110}-Flächen führt zu einem Tetrapod mit konkaver Oberfläche.

Mit Ausnahme der unterschiedlichen Flächen sollten beide Synthesemethoden – Ablösen und Überwachsen – aufgrund ihrer komplementären Beziehung ähnliche Resultate liefern. Demnach können all die konkaven Nanokristalle, die mit der Ablösemethode zugänglich sind, auch durch Überwachsen hergestellt werden, indem man die Wachstumsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Flächen manipuliert (Tabelle 2). So kann z.B. ein konkaver Würfel durch bevorzugtes Überwachsen an den {110}- und {111}-Flächen erhalten werden, was einem selektiven Ablösen an {100}-Flächen entspricht. Im Allgemeinen bestehen konkave Nanokristalle, die mit der Ablösemethode hergestellt wurden, aus Strukturen mit abgerundetem Profil und nicht aus facettierte Strukturen, wie sie für Überwachungsprozesse typisch sind. Beide Methoden liefern daher konkave Nanokristalle gleicher Symmetrie, aber unterschiedlicher Form oder Morphologie. So wurden z.B. konkave Oktapoden mit abgerundetem Profil erhalten, wenn abgeflachte Würfel oder Oktapoden als Template für das spezifische Ablösen an {100}- und {110}-Flächen verwendet wurden.^[20] Im Vergleich dazu führte ein bevorzugtes Überwachsen an {111}-Flächen zu konkaven Oktapoden mit Trisoktaederstruktur, wenn die gleichen Würfel oder Oktaeder als Impfkristalle verwendet wurden.^[21]

In den vergangenen Jahren wurden rasche und signifikante Fortschritte in der Synthese von Edelmetall-Nanokristallen mit konkaven Oberflächen erzielt. Tabelle 3 enthält einen Überblick über konkave Nanokristalle aus Ag, Au, Pd, Pt, Rh und ihre dimetallischen Kombinationen. In den folgenden Abschnitten werden wir die Herstellung dieser konkaven Nanokristalle unter besonderer Beachtung der Reaktionsmechanismen und einer möglichen Reaktionskontrolle diskutieren. Wir erwarten, dass diese Diskussionen auch Einblicke in die Synthese konkaver Nanokristalle aus anderen Metallen und sogar anderen Arten anorganischer Materialien bieten.

Tabelle 2: Mögliche konkave Strukturen, die durch Überwachsen entlang spezifischer Richtungen an unterschiedlichen Arten von Impfkristallen hergestellt wurden: Würfel, Oktaeder und Tetraeder mit leicht abgeflachten Ecken.



3. Konkave Nanokristalle durch spezifisches Ablösen

Das Ablösen eines Metalls ist allgemein auch als Korrosion bekannt, ein häufiges Phänomen, das zu Oberflächenabbau und Strukturdefekten führen kann.^[40] Korrosion kann in verschiedenartiger Form stattfinden, z.B. als Lochfraß, Ätzung, galvanischer Austausch und selektives Auslaugen, und ist typischerweise mit elektrochemischen Reaktionen zwischen dem Metall und seiner Umgebung verbunden, die von Parametern wie dem Redoxpotenzial, dem pH-Wert, der Temperatur und der Ionensorte bestimmt werden. Im Allgemeinen ist Korrosion kein erwünschter Prozess, dennoch kann das Prinzip ausgenutzt werden, um Nanokristalle verschiedenster Formen zu bilden. Zum Beispiel verwendeten wir und andere Forschungsgruppen eine einfache und effiziente Strategie zur Kontrolle der Morphologie von Metall-Nanopartikeln durch Zusatz eines oxidierenden Ätzmittels auf Basis von Cl^-/O_2 ,^[17-19] $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$,^[41] oder $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ zur Reaktionslösung.^[42] Durch den oxidativen Ätzvorgang

werden Kristallkeime mit Zwillingsfehlern während der Synthese in die ionische Form reoxidiert. Auf diese Weise kann das Mengenverhältnis zwischen einkristallinen und verzwilligten Kristallkeimen in einer geregelten Weise verändert werden, um so die Form der Nanokristalle zu manipulieren. In jüngeren Studien wurde Korrosion auch als ein leistungsfähiger Ansatz zur Umwandlung von konvexen in konkave Nanokristalle durch spezifisches Ätzen oder galvanischen Austausch genutzt.

3.1. Spezifisches Ätzen

Die Bildung eines konkaven Nanokristalls durch spezifisches Ätzen beruht auf einem lokalisierten Ablösungsprozess, bei dem bestimmte Regionen der Templatoberfläche bevorzugt von einem geeigneten Ätzmittel angegriffen werden. Wir konnten diesen Ansatz nutzen, um die Morphologie von Pd-Nanokristallen von kompakten Nanowürfeln, über Nanowürfel mit Vertiefungen auf der Oberfläche bis hin zu Nanokäfigen mit Hohlräumen und porösen Wandungen zu modifizieren. Der Schlüssel war, die chemische Reaktion in einem Gemisch aus Ethylenglycol, Wasser und Polyvinylpyrrolidon (PVP) mit Na_2PdCl_4 als Vorstufe für das elementare Palladium auszuführen.^[26] Das oxidative Ätzen mit Cl^-/O_2 leitete die Bildung von Vertiefungen auf der Oberfläche des Pd-Nanowürfels ein. Bereits geringe Mengen Wasser führten zu einer starken Beschleunigung der oxidativen Ätzung. PVP spielte ebenfalls eine entscheidende Rolle, indem es die Oberfläche passivierte und so den Mechanismus der Vertiefungsbildung sicherstellte.

In einer kürzlichen Studie beobachteten Tilley et al. bei der Synthese von Pt-Nanokristallen durch Zersetzung von $\text{Pt}(\text{acac})_2$ in einer Wasserstoff-Atmosphäre in einem Gemisch aus Toluol und Oleylamin den morphologischen Übergang eines Würfels in einen konkaven Oktaoden mit O_h -Symmetrie und danach in stark verzweigte Strukturen.^[29,30] Abbildung 1 zeigt Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen von Produkten auf unterschiedlichen Synthesestufen, die zeigen, dass die unterschiedlichen Morphologien durch selektives Ablösen von Pt-Atomen von $\{100\}$ -Flächen in Verbindung mit dem Abscheiden neu gebildeter Pt-Atome an $\{111\}$ -Flächen entstehen. Ätz- und Wachstumsprozess erfolgen simultan und mit vergleichbaren Geschwindigkeiten. Die Pt-Oktaoden mit konkaven Oberflächen konnten einfach durch Abbrechen der Reaktion auf der gewünschten Stufe erhalten werden. Interessanterweise wurde der selektive Ätzprozess nur dann beobachtet, wenn die Synthese bei einer relativ hohen Konzentration an $\text{Pt}(\text{acac})_2$ durchgeführt wurde. Da keine Halogenidionen an dieser Reaktion beteiligt waren, gingen die Autoren davon aus, dass die Ätzspezies aus dem Acetylacetonat oder einem während der Reaktion gebildeten Abbauprodukt des Acetylacetonats stammt. Aufbauend auf den Ergebnissen einer früheren Untersuchung von Masel et al.^[43] schlugen die Autoren vor, dass eine Enolform des Acetylacetonats als ein chelatisierender Ligand wirken könnte.

Edelmetall-Nanokristalle mit konkaven Oberflächen wurden auch durch gezielte Zugabe eines geeigneten Ätz-

Tabelle 3: Übersicht über konkave Nanokristalle aus Ag, Au, Pd, Pt, Rh und ihren dimetallischen Kombinationen, die durch spezifisches Ätzen, galvanischen Austausch, flächenselektives Capping, kinetisch kontrolliertes Überwachsen und templatgelenkte Epitaxie erzeugt wurden.

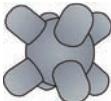
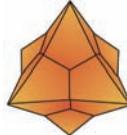
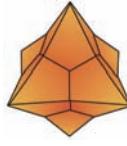
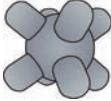
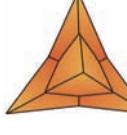
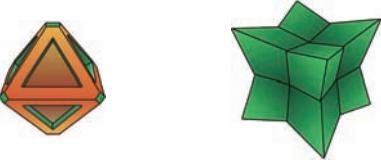
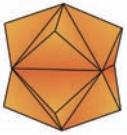
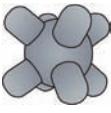
Metall	Methode	Konkave Nanokristalle	Lit.
Ag	spezifisches Ätzen		[20]
Ag	kinetisch kontrolliertes Überwachsen	  	[21]
Au	flächenselektives Capping	 	[22–24]
Au	kinetisch kontrolliertes Überwachsen		[25]
Pd	spezifisches Ätzen		[26]
Pd	flächenselektives Capping		[27]
Pd	kinetisch kontrolliertes Überwachsen		[28]
Pt	spezifisches Ätzen		[29, 30]
Pt	flächenselektives Capping		[31]
Pt	kinetisch kontrolliertes Überwachsen	  	[32, 33]
Rh	kinetisch kontrolliertes Überwachsen	 	[34]

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Metall	Methode	Konkave Nanokristalle	Lit.
Au/Pd	kinetisch kontrolliertes Überwachsen		[35, 36]
Au/Pd	templatgelenkte epitaxiale Abscheidung		[37, 38]
Pd/Pt	galvanischer Austausch		[39]
Pt/Rh	kinetisch kontrolliertes Überwachsen		[34]

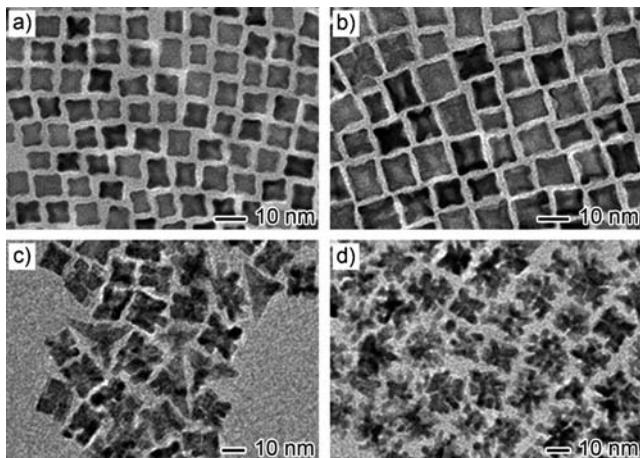


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen von Pt-Nanokristallen in unterschiedlichen Synthesestufen bei der Bildung konkaver Nanowürfel und verzweigter Strukturen durch selektives Ätzen an den Seitenflächen und Ecken von Nanowürfeln in Verbindung mit einem Überwachsvorgang: a) 75, b) 120, c) 240 und d) 500 min (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [30], Copyright 2009 American Chemical Society).

mittels hergestellt. So beschrieben Yang et al. einen Ätzprozess von Ag-Oktaedern, bei dem die Morphologie der resultierenden Nanokristalle über die Zusammensetzung und/oder Konzentration des Ätzmittels gesteuert werden konnte.^[20] Zum Beispiel konnten Silber-Oktaeder durch Behandlung mit einem Ätzmittel aus NH₄OH, H₂O₂, CrO₃ und HCl sukzessive in abgestutzte Strukturen mit Vertiefungen an den Kanten und dann in kubische Hohlstrukturen umgewandelt werden, indem die Konzentration des Ätzmittels erhöht

wurde. Diese Beobachtung weist auf eine Umkehrung der Reaktionskinetiken im Vergleich zum ursprünglichen Überwachungsprozess hin, bei dem {100}-Würfel zu {111}-Oktaedern mit einem Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten entlang ⟨100⟩ und ⟨111⟩ von 1.73:1 wuchsen. Die selektive Ätzung der Ecken und Kanten der Ag-Oktaeder, ohne dass die {111}-Flächen angegriffen wurden, wurde mit einem Gemisch aus NH₄OH und H₂O₂ als Ätzmittel mit relativ niedriger Ätzwirkung erreicht. Des Weiteren wurde die lokalisierte Ätzung der Ecken und Kanten durch die Verwendung eines hoch konzentrierten Ätzmittels verstärkt, was zu konkaven Oberflächen und schließlich Oktaedern mit einer ähnlichen Symmetrie wie die ursprünglichen Oktaeder führte. Die Autoren folgerten, dass der Schlüssel zur Synthese von Ag-Nanokristallen mit konkaver Morphologie die Auswahl eines Ätzmittels mit einer geeigneten Ätzwirkung ist: Ein zu starkes Ätzmittel führt zu einer isotropen Ätzung, während ein zu schwaches Ätzmittel nicht in der Lage ist, die Oberfläche des Nanokristalls in Gegenwart oberflächengebundener Liganden anzutreffen.

Als eine nasschemische Methode ist das spezifische Ätzen sehr gut für die Herstellung großer Mengen an konkaven Nanokristallen geeignet. Der Schlüssel für die Synthese konkaver Nanokristalle mit gewünschter Morphologie ist die Auswahl eines Ätzmittels mit der richtigen „Anisotropie“ in der Reaktivität und die Verwendung von Nanokristallen mit dazu passenden Kristallflächen. Generell lässt sich die Methode des selektiven Ätzens auf die Synthese von Nanokristallen mit sehr komplexen Morphologien erweitern.

3.2. Spezifischer galvanischer Austausch

Die Methode des galvanischen Austauschs, die auf Korrosionsvorgängen basiert, ist eine bemerkenswert einfache und vielseitige Methode zur Synthese von hohlen und konkaven Nanostrukturen. Ein galvanischer Austausch wird von der Differenz im elektrochemischen Potenzial zwischen dem Templat und den Metallionen in der Lösung angetrieben. Der Prozess besteht aus der Oxidation und Auflösung des Templatzs in Verbindung mit einer Reduktion der Ionen des weniger reaktiven Metalls und einer Abscheidung der resultierenden Atome auf der Oberfläche des Templatzs. Die Größe und Morphologie des Endprodukts lässt sich durch Template unterschiedlicher Größe und Form oder durch Steuerung des Ausmaßes an Austausch variieren.

Wie wir in frühen Arbeiten zeigen konnten, eignet sich der galvanische Austausch zur Herstellung von Edelmetall-Nanoboxen und -Nanokäfigen mit gezielt einstellbaren plasmonischen Eigenschaften.^[44,45] So konnten z.B. Gold-Nanokäfige durch galvanischen Austausch zwischen Silber-Nanowürfeln mit abgeflachten Ecken und HAuCl₄ in einer wässrigen Lösung hergestellt werden.^[44] Die Reaktion setzte gleichzeitig an allen Ecken des abgeflachten Ag-Nanowürfels ein, und die neu gebildeten Gold-Atome schieden sich aufgrund der selektiven Passivierung der {100}-Flächen durch PVP hauptsächlich auf den sechs Seitenflächen ab. Gleichzeitig mit der Abscheidung von Gold wurde das Silber oxidiert und aus dem Phaseninneren entfernt, sodass Hohlräume und schließlich poröse Strukturen entstanden. Die kontinuierliche Zugabe von HAuCl₄ führte zur Bildung von Nanorahmen und letztlich zu einer Fragmentierung der hochporösen Strukturen. Silber-Nanokristalle mit anderer Morphologie, z.B. Nanowürfel mit spitzen Ecken, Nanokugeln, Nannostäbchen, Nanodrähte und mehrfach verzwilligte Nanopartikel, wurden mit Au^{III}- oder Au^I-, Pt^{IV}- oder Pt^{II}- und Pd^{II}-Salzen umgesetzt, um dimetallische Nanostrukturen in Form von Schachteln, Käfigen, Rahmen, Schalen, Rasseln und Röhren zu erzeugen.^[45] Da diese Arbeiten zum galvanischen Austausch bereits in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst wurden,^[44,45] konzentrieren wir uns hier auf die jüngsten Fortschritte dieser Methode in der Synthese von Edelmetall-Nanokristallen mit konkaven Oberflächen.

Im Unterschied zur Bildung eines Au-Nanokäfigs durch galvanischen Austausch, der an den Ecken eines Ag-Nanowürfels ansetzt, führt das Ausschaben eines Würfels in den Zentren der Seitenflächen zu einem konkaven Nanowürfel. Kürzlich berichteten wir über die Synthese von Pd-Pt-Nanokristallen mit konkaven Oberflächen durch galvanischen Austausch zwischen Palladium-Nanowürfeln und PtCl₆²⁻ in Gegenwart von Br⁻.^[39] Produkte, die in unterschiedlichen Reaktionsstufen gesammelt wurden, ließen einen Übergang der Morphologie von einem Nanowürfel über einen konkaven Nanowürfel bis hin zu einem Oktapod mit Ausbeulungen an den Spitzen erkennen (Abbildung 2). In diesem Fall wurden die Palladium-Atome auf den {100}-Flächen bevorzugt oxidiert und durch die Reaktion mit PtBr₆²⁻ (einem Produkt des Ligandenaustauschs zwischen PtCl₆²⁻ und Br⁻) abgelöst. Die resultierenden Pt-Atome schieden sich anschließend an den Ecken des Pd-Nanowürfels ab. Dieser

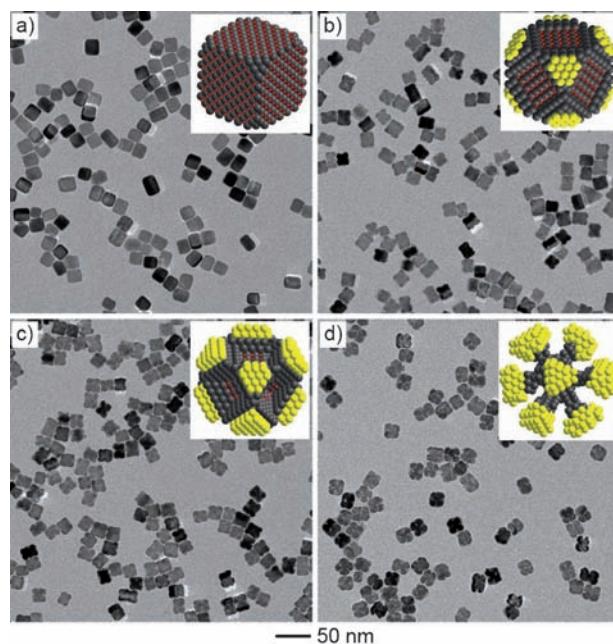


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen von Pd-Pt-Nanokristallen als Nanowürfel, konkave Nanowürfel und Oktapoden nach Br⁻-induziertem galvanischem Austausch nach unterschiedlichen Reaktionszeiten: a) 0.5, b) 4, c) 9 und d) 20 h. (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [39], Copyright 2011 American Chemical Society).

Befund steht im Gegensatz zu dem Mechanismus, der beim galvanischen Austausch zwischen Ag-Nanowürfeln mit abgerundeten Ecken und HAuCl₄ beobachtet wurde.^[44] Mit fortschreitender Reaktion wurden die Pd{100}-Flächen allmählich abgetragen und immer mehr Platin-Atome an den Ecken abgeschieden, sodass konkave Pd-Pt-Nanowürfel entstanden. Die kontinuierliche Abscheidung der neu gebildeten Platin-Atome an den Ecken des Pd-Templats führte schließlich zur Bildung eines Oktapods mit konkaver Oberfläche und großen Ausbuchtungen an den Spitzen. Durch Variieren der Menge an H₂PtCl₆ konnten wir den galvanischen Austausch zwischen den Palladium-Nanowürfeln und den PtCl₆²⁻-Ionen steuern, um selektiv Würfel mit flachen Vertiefungen auf den Seitenflächen, konkave Würfel und Oktapoden zu erzeugen. Die Größe und Form der konkaven Pd-Pt-Nanokristalle konnte auch einfach durch Verwendung von Pd-Nanokristalltemplaten mit unterschiedlicher Größe und/oder Form kontrolliert werden.

Mit Blick auf die elektrochemischen Potential sollte der galvanische Austausch zwischen Pd und PtCl₆²⁻ spontan stattfinden. Allerdings wurde beim Zusammengießen von Pd-Nanokristallen und H₂PtCl₆ kein Anzeichen eines galvanischen Austauschs beobachtet. Wir haben gezeigt, dass Br⁻-Ionen den galvanischen Austausch zwischen Pd-Nanowürfeln und PtCl₆²⁻ oder, genau genommen, PtBr₆²⁻ fördern. Der Br⁻-induzierte Austausch zeigte eine hohe Selektivität für die Pd{100}-Flächen unter Bildung konkaver Pd-Pt-Nanowürfel und Oktapoden. Wir gehen davon aus, dass die bevorzugte Adsorption von Br⁻-Ionen an Pd{100}-Flächen und ihre starke Komplexbildung mit Pt⁴⁺-Ionen für den lokalisierten, ortsspezifischen galvanischen Austausch verantwortlich sind.

4. Konkave Nanokristalle durch richtungsgesteuertes Überwachsen

Angeimpftes Kristallwachstum, bei dem neu gebildete Atome an die Oberfläche vorab gebildeter Impfkeime addieren, ist eine einfache, vielseitige und leistungsfähige Methode zur Synthese von Nanokristallen mit kontrollierter Zusammensetzung und Form. Im Allgemeinen neigen die Endprodukte zu polyedrischen Formen mit konvexen Oberflächen wie Kuboktaeder, Würfel, Oktaeder, Ikosaeder und Dekaeder. Die genaue Form richtet sich nach der Anzahl der Zwillingsfehler in den Impfkristallen und dem Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit entlang den $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Richtungen. Die Bildung einer konkaven Struktur an einem Impfkeim ist thermodynamisch nicht bevorzugt, was sich anhand der chemischen Potentiale (definiert als die freie Gibbs-Energie pro Atom) verstehen lässt. Der Unterschied im chemischen Potential eines Atoms auf einer gekrümmten und einer ebenen Oberfläche wird durch die Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben:^[46]

$$\Delta\mu = 2\gamma \frac{\Omega}{R} \quad (1)$$

$\Delta\mu$ ist die chemische Potentialdifferenz, γ die Oberflächenspannung, Ω das Atomvolumen und R der Krümmungsradius. Geometrisch lässt sich eine gekrümmte Oberfläche durch zwei Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 beschreiben. Damit lässt sich das chemische Potential eines Atoms relativ zu einer ebenen Oberfläche mit Gleichung (2) berechnen:

$$\Delta\mu = 2\gamma\Omega \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2)$$

Bei einer konkaven Oberfläche sind beide Krümmungsradien (R_1 und R_2) negativ, und das chemische Potenzial eines Atoms auf einer konkaven Oberfläche ist stets geringer als das auf einer ebenen Oberfläche. Demzufolge sollten die neu gebildeten Atome bevorzugt an die konkaven Bereiche addieren, was zu einem bevorzugten Überwachsen in diesen Bereichen und damit zur Eliminierung der konkaven Struktur führen würde.

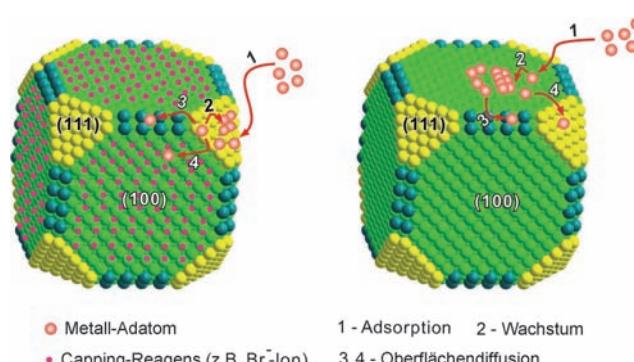


Abbildung 3. Zwei Möglichkeiten der Addition von Metall-Atomen an die Oberfläche eines wachsenden kubischen Impfkristalls in Gegenwart (links) oder Abwesenheit (rechts) eines Capping-Reagens.

Die thermodynamische Kontrolle lässt sich überwinden, indem man die Synthese in Gegenwart eines geeigneten Capping-Reagens und/oder unter kinetischer Kontrolle durchführt (Abbildung 3). In diesen Fällen ist es nicht länger erforderlich, dass der Wachstumsprozess die niedrigste Gesamtoberflächenenergie anstrebt, und man erhält ein breites Spektrum von Formen, die von der thermodynamisch bevorzugten Form abweichen. Ein Capping-Reagens wirkt im Wesentlichen so, dass es bestimmte Flächen oder niedrig koordinierte Zentren eines wachsenden Impfkristalls selektiv stabilisiert und so die Bildung konkaver Strukturen fördert. Im Fall einer kinetischen Kontrolle neigen die neu gebildeten Atome eher zur Anlagerung an den Kanten und Ecken des Impfkristalls als an den Flächen. Damit ist zu erwarten, dass konkave Nanokristalle aus polyedrischen Impfkristallen hervorgehen. In den meisten Fällen könnten beide Mechanismen beteiligt sein, und es hat sich als schwierig erwiesen, diese auseinanderzuhalten.

4.1. Flächenselektives Capping

Ein Capping-Reagens kann selektiv an einer spezifischen Fläche eines wachsenden Impfkristalls adsorbieren und damit das Wachstum dieser Fläche verlangsamen. Jüngste Studien zeigen, dass ein Capping-Reagens die Form eines Edelmetall-Nanopartikels steuert, indem es die Reihenfolge der freien Energien kristallographischer Ebenen und damit auch die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten ändert. So kann z. B. PVP selektiv die {100}-Fläche gegenüber der {111}-Fläche beim Silber passivieren und so das Kristallwachstum an der {100}-Fläche verlangsamen. Im Ergebnis resultiert ein Nanowürfel oder ein fünffach verzwilligtes Nanostäbchen, je nach Anzahl der Zwillingsfehler im Impfkristall.^[47] Halogenidionen wie Br⁻ und I⁻ können ebenfalls selektiv an die {100}-Fläche anstatt die {111}-Fläche adsorbieren, wodurch die Bildung von Würfeln oder Stäbchen vermittelt wird, die bei Ag, Pd, Pt und Rh hauptsächlich {100}-Flächen aufweisen.^[48-51] Dagegen bindet Citrat (in Form von Natriumcitrat oder Zitronensäure) bei Edelmetallen wie Silber und Palladium fester an die {111}- als an die {100}-Fläche, was die Bildung von Oktaedern, dünnen Plättchen, Dekaedern und Ikosaedern mit einem großen Anteil an {111}-Flächen begünstigt.^[52,53] Viele andere Verbindungen wurden als Capping-Reagentien zur Steuerung der Morphologie von Edelmetall-Nanokristallen verwendet. So berichteten Zhang et al. über die Synthese von dimetallischen Tetraedern aus Palladium und Platin mit {111}-Flächen unter Verwendung von Oxalat (C₂O₄²⁻) als Capping-Reagens für die {111}-Flächen.^[54] Zheng et al. synthetisierten Pd-Nanoplättchen mit {111}-Flächen mit Kohlenmonoxid (CO) als Capping-Reagens.^[55] Die Nanoplättchen wiesen eine Dicke von weniger als zehn Atomschichten auf. Als Capping-Reagens wurde Kohlenmonoxid (CO) verwendet.^[55] In einigen Fällen konnte CO, das von einer Vorstufe der Metallatome freigesetzt wurde, als Capping-Reagens verwendet werden, um die Bildung von Pt- und Pd-Nanokristallen mit vorwiegend {100}-Flächen zu verhindern.^[56-58] All diese Studien galten hauptsächlich der

Synthese von Edelmetall-Nanokristallen mit konvexen Oberflächen.

Capping-Reagentien können auch eingesetzt werden, um durch Stabilisierung niedrig koordinierter Zentren auf hochindizierten Flächen das Wachstum von Edelmetall-Nanokristallen mit konkaven Oberflächen zu steuern. Mit diesem Ansatz sind neuartige konkav Nanokristalle zugänglich, die durch alleinige kinetische Kontrolle nur sehr schwierig herzustellen wären. So berichteten Xie et al. über die Synthese von Au-Trisoktaedern mit {221}-Flächen bei Raumtemperatur mit Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) als Capping-Reagens (Abbildung 4).^[22] Ein Trisoktaeder kann als ein

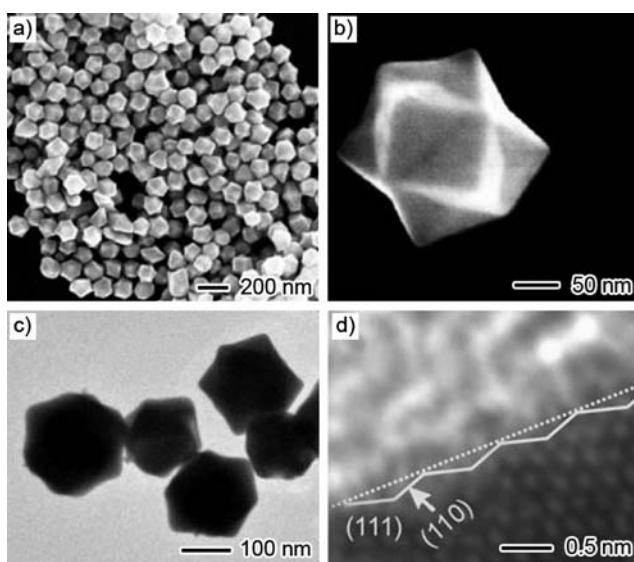


Abbildung 4. a,b) SEM, c) TEM und d) HRTEM-Aufnahmen von gekrümmten Au-Trisoktaedern aus der Reduktion von HAuCl_4 mit Ascorbinsäure und CTAC als Capping-Reagens bei Raumtemperatur (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [22], Copyright 2008 Wiley-VCH).

Oktaeder angesehen werden, dessen acht Dreieckseiten zu Zacken ausgezogen wurden.^[59,60] Nähere Untersuchungen bestätigten die Schlüsselrolle des CTAC bei der Bildung von Au-Trisoktaedern, das demnach selektiv an niedrig koordinierte Zentren auf hochindizierten Flächen bindet.^[23] Es wurde vorgeschlagen, dass die langen Alkylketten (CTA^+) eine ähnliche Größe haben wie die atomaren Zwischenräume auf den hochindizierten Flächen und daher an diese weniger dicht gepackten, hochindizierten Flächen bequemer binden können als an niedrig indizierte Flächen wie {100} oder {111}. Wird bei der Synthese NaCl statt CTAC verwendet, entstehen sphärische Au-Nanokristalle, was die Rolle von CTA^+ als Capping-Reagens bei der Bildung von Au-Trisoktaedern bestätigt. Wird CTAC durch Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) ersetzt, erhält man als Endprodukt im Wesentlichen Au-Nanowürfel mit {100}-Flächen. Diese Änderung in der Morphologie könnte aus einer Konkurrenz zwischen Br^- und CTA^+ um die Anbindung an die Oberfläche der Au-Nanokristalle resultieren. Man kann zusammenfassen, dass sowohl die CTA^+ - als auch die Cl^- -Ionen für die Bildung von Au-Trisoktaedern entscheidend sind. Des Weiteren war es erforderlich, die Vorstufe der Goldatome mit einer geeigneten

Geschwindigkeit zu reduzieren, um die Form der Trisoktaeder zu erhalten. So könnte eine zu hohe Reduktionsgeschwindigkeit (die durch die Konzentration des Reduktionsmittels gesteuert wird) den Unterschied in den Wachstumsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Flächen überlagern, was zu konvexen, sphärischen Nanokristallen führen würde.

Der Capping-Effekt und die Selektivität für bestimmte Kristallflächen sind nicht auf große Tenside und langkettige Polymere beschränkt. Auch kleine Moleküle und anorganische Ionen können sich tiefgreifend auf die Wachstums geschwindigkeiten entlang der verschiedenen kristallographischen Richtungen und dadurch auf die Form der Nanokristalle auswirken. Zum Beispiel konnte eine Monoschicht aus Silberatomen bevorzugt an spezifischen Netzebenen eines Au-Nanokristalls abgeschieden werden, indem man Ag^+ -Ionen bei einem signifikant geringeren Potential als für die Abscheidung von massivem Silber reduzierte. Diese Methode ist als Unterpotentialabscheidung (UPD) bekannt.^[61] Die monoatomare Ag-Schicht kann selektiv eine bestimmte Art von Au-Fläche vor weiterem Wachstum schützen. Demzufolge beeinflusst die bevorzugte Abscheidung von Silber die Wachstumsgeschwindigkeit der Gold-Nanokristalle drastisch entlang unterschiedlicher kristallographischer Richtungen und damit auch deren Form. Des Weiteren wurde gefunden, dass Cl^- -Ionen das Verhalten der Ag^+ -Ionen bei der Unterpotentialabscheidung auf der Oberfläche der Gold-Nanokristalle aufgrund von Wechselwirkung zwischen den Cl^- - und Ag^+ -Ionen verändern können.

Mirkin et al. berichteten über eine impfkristallinduzierte Synthese von konkaven Au-Nanowürfeln mit 24 {720}-Flächen unter Verwendung von Ag^+ - und Cl^- -Ionen (Abbildung 5).^[24] Über die Menge der Gold-Impfkristalle in der Reaktionslösung kann leicht die Größe der konkaven Au-Nanowürfel zwischen einigen 10 und einigen 100 nm reguliert werden. Entgegen der Synthese von Au-Trisoktaedern^[23] wurde angenommen, dass die durch Unterpotentialabscheidung erzeugte Ag-Schicht auf der Oberfläche der Gold-Impfkristalle für die Bildung der konkaven Au-Nanowürfel verantwortlich ist. Wird CTAC gegen CTAB ersetzt (bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen), entstehen Gold-Tetrahexaeder mit 24 {037}-Facetten anstatt der konkaven Nanowürfel.^[62] Es wird vermutet, dass die unterschiedliche Bindungsaffinität der Cl^- - und Br^- -Ionen an die Gold-Impfkristalle die Änderung in der Morphologie von konkaven Würfeln hin zu Tetrahexaedern verursacht. Diese Ergebnisse belegen, dass ionische Spezies, einschließlich Metall- und Halogenidionen, zur Kontrolle der exponierten Flächen und der Oberflächenkrümmung von Au-Nanokristallen geeignet sind, auch wenn der exakte Reaktionsmechanismus noch vollständig aufgeklärt werden muss.

Die Methode des flächenselektiven Cappings durch ionische Spezies kann auch auf andere Edelmetalle wie Palladium und Platin angewendet werden. Entscheidend ist die richtige Auswahl des Capping-Reagens oder der ionischen Spezies für ein spezifisches Metall. Zum Beispiel berichteten Zheng et al. über die Synthese von tetraedrischen und trigonal-bipyramidalen Pd-Nanokristallen mit konkaven Strukturen durch einen Solvothermalprozess in Gegenwart von Formalde-

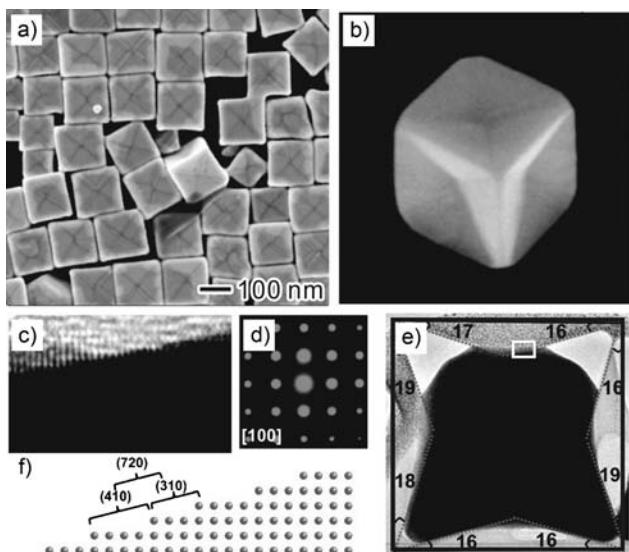


Abbildung 5. a,b) SEM-Aufnahmen von konkaven Gold-Nanowürfeln; c) HRTEM-Aufnahme der Kante einer hochindizierten Fläche; d) Elektronenbeugungsmuster eines geteilten konkaven Würfels; e) vergrößerte Aufnahme eines einfach geschnittenen, konkaven und hochkant ausgerichteten Würfels; f) atomares Modell der {720}-Fläche in <001>-Richtung, entsprechend dem umrandeten Bereich in (e). (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [24], Copyright 2010 American Chemical Society).

hyd.^[27] Abbildung 6 zeigt einen solchen konkaven Pd-Nanokristall, den man als ein Tetraeder mit trigonal-pyramidal ausgeschabten Flächen betrachten kann. Die konkave Struktur war das Ergebnis eines schnellen Wachstums entlang einer Kombination von <100>- und <110>-Richtungen eines tetraedrischen Impfkristalls. Ersetzt man Formaldehyd gegen andere Aldehyde wie Benzaldehyd, werden ähnliche konkave

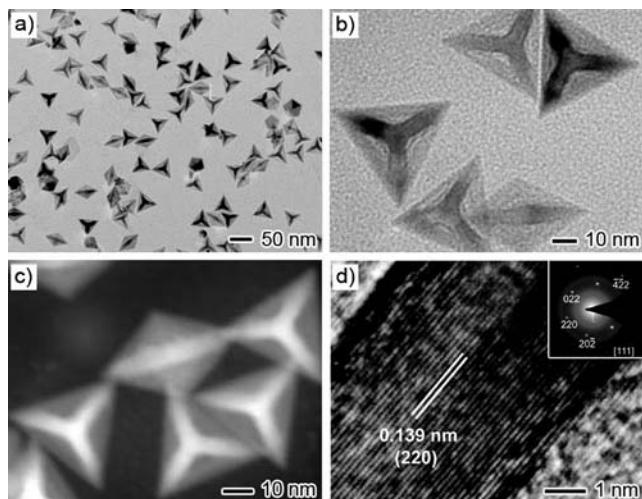


Abbildung 6. Morphologische und strukturelle Charakterisierung von konkaven Pd-Tetraedern, die durch eine Solvothermalmethode in Gegenwart von Formaldehyd hergestellt wurden (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [27], Copyright 2009 American Chemical Society). a,b) TEM-Aufnahmen; c) HAADF-STEM; d) HRTEM-Aufnahme. Der Einschub zeigt ein ausgewähltes Elektronenbeugungsbild.

Strukturen erhalten, was auf eine wichtige Rolle der Aldehydgruppe bei der Strukturbildung hinweist. Es wurde vorgeschlagen, dass die Aldehydgruppe die Wachstums geschwindigkeit des Pd-Impfkristalls entlang <111> durch selektives Capping der {111}-Flächen drastisch beeinflusst und so die Bildung konkaver Tetraeder vermittelt. Dieser Mechanismus wurde anhand einer Synthese von Pd-Oktaedern aus Pd-Würfeln als Impfkristallen und Formaldehyd als Reduktionsmittel und Capping-Reagens untermauert.^[63] In einem anderen Beispiel berichteten Zheng et al. über die Solvothermal synthese von konkaven Nanokristallen mit {411}-Flächen mit Methylamin als Capping-Reagens und beschrieben die einzigartige Morphologie eines Oktaeders.^[31] Es wurde postuliert, dass die konkaven Pt-Oktapoden durch bevorzugtes Wachstum entlang <111> an den Ecken des kubischen Impfkristalls entstehen. Die Autoren vermuten, dass die bevorzugte Bindung der Amingruppe an den {100}-Flächen der Pt-Nanokristalle zu einem gerichteten Überwachsen und damit zur Bildung der konkaven Strukturen führt. Die hochindizierten {411}-Flächen bleiben während der Synthese geschützt, da die Amingruppe an den niedrig koordinierten Pt-Zentren gebunden sind und diese stabilisieren.

Insgesamt eignen sich Capping-Reagentien sehr effektiv für die formkontrollierte Synthese von Edelmetall-Nanokristallen mit konkaven Oberflächen. Darüber hinaus können Capping-Reagentien auch genutzt werden, um das Verhältnis der Wachstums geschwindigkeiten entlang unterschiedlicher kristallographischer Richtungen zu verändern und so die exponierten Flächen zu regulieren. Allerdings ist die Verwendung von Capping-Reagentien keine universelle Methode, da ein und dasselbe Capping-Reagens auf unterschiedliche Weise an die Oberfläche verschiedener Edelmetalle binden kann. Der gezielte Entwurf von Capping-Reagentien zur gezielten Steuerung der Bildung von Edelmetall-Nanokristallen mit spezifischen Flächen ist daher noch immer sehr schwierig. In manchen Fällen beruht die Wirkung eines Capping-Reagens auch eher auf einer kinetischen Kontrolle denn auf der Bindung an Oberflächen, indem es Komplexe mit Metallionen bildet und damit die Kinetik der Reduktionsreaktion ändert (siehe folgenden Abschnitt). Um Aufschluss hierüber zu bekommen, sollte man die Bindungsaffinität eines Capping-Reagens für die Oberfläche eines Metall-Nanokristalls oder für Metallionen auf atomarer Ebene untersuchen, z. B. durch theoretische Simulationen in Kombination mit experimentellen Methoden zur Oberflächencharakterisierung.^[64,65]

4.2. Kinetisch kontrolliertes Überwachsen

In der letzten Dekade etablierte sich die kinetische Kontrolle als eine vielseitige und leistungsfähige Methode zur formkontrollierten Synthese von Edelmetall-Nanokristallen in Lösung. Produkte, die durch kinetische Kontrolle erhalten werden, unterliegen keiner thermodynamischen Beschränkung mehr, sodass die Bildung von Nanokristallen mit konkaven Oberflächen möglich ist. Eine kinetische Kontrolle beruht auf der Manipulation der Geschwindigkeit, mit der Atome erzeugt und auf der Oberfläche von Impfkristallen abgeschieden werden. Je nachdem, ob Capping-Reagentien

zugegen sind oder nicht, können aus einer Vorstufe erzeugte Atome auf zweierlei Weise an die Oberfläche eines wachsenden Impfkristalls addieren (Abbildung 3), wobei Nanokristalle mit unterschiedlicher Morphologie gebildet werden. Bei einem kubischen Impfkristall, dessen sechs Seitenflächen durch ein Capping-Reagens (z.B. Br^- für Palladium) stark passiviert sind, werden die neu gebildeten Atome an den Ecken nukleieren und wachsen. In Abwesenheit eines Capping-Reagens (oder bei dessen unzureichender Zuführung) werden die Atome hingegen bevorzugt auf den Seitenflächen des kubischen Impfkristalls abgeschieden, da an den Seitenflächen natürlich eine viel größere Oberfläche als an den Ecken zur Verfügung steht. In Folgeschritten können die adsorbierten Atome durch Oberflächendiffusion in andere Bereiche des Impfkristalls migrieren.^[66]

Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein adsorbiertes Atom an seinem Platz bleibt oder zu einer anderen Stelle wandert, wird im Wesentlichen von der Geschwindigkeit bestimmt, mit der das Atom entsteht, und hängt somit von den experimentellen Bedingungen bezüglich der Reaktionskinetik ab. Wird das Atom sehr schnell aus seiner Vorstufe gebildet und adsorbiert außerdem fest an die Seitenflächen, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Atome von den Kanten zu den Seitenflächen wandern, sehr gering. Man kann dann erwarten, dass das Kristallwachstum hauptsächlich entlang $\langle 111 \rangle$ erfolgt. Werden die Atome langsamer zugeführt, haben sie genügend Zeit, um nach ihrer Abscheidung an den Ecken eines kubischen Impfkristalls zu anderen Plätzen wie Kanten und sogar Seitenflächen zu wandern. In diesen Fällen entstehen konvexe oder konventionelle Würfel, je nachdem, wie stark das Capping-Reagens an die Atome auf den Seitenflächen bindet und diese passiviert. Ohne Capping-Reagens werden Atome, wenn sie mit hoher Geschwindigkeit aus einer Vorstufe erzeugt werden, an den Seitenflächen des kubischen Impfkristalls verweilen, der folglich zu einem konkaven Oktaeder wachsen wird. Wird die Geschwindigkeit verringert, erhalten viele adsorbierte Atome genug Zeit, um unter Bildung konventioneller Oktaeder zu den Ecken und Kanten zu wandern. Insgesamt kann festgehalten werden, dass die durch Oberflächendiffusion bedingte Wanderung von Atomen auf der Oberfläche eines wachsenden Impfkristalls sowie der Effekt des Capping-Reagens die bedeutendsten Faktoren für das Wachstum eines Impfkristalls und die Form oder Morphologie des Endprodukts sind.

Die Reaktionskinetik, die die Synthese von Edelmetall-Nanokristallen begleitet, kann über die experimentellen Parameter wie Art der Vorstufe und des Reduktionsmittels, Konzentration der Vorstufe und des Reduktionsmittels, Injektionsgeschwindigkeit der Vorstufe und des Reduktionsmittels, Reaktionstemperatur und Liganden der Metallionen gesteuert werden. Zum Beispiel synthetisierten wir Pt-Tetrapoden und Pt-Hexapoden mit konkaven Oberflächen in Gegenwart ionischer Spezies wie NO_3^- in Polyol (Abbildung 7).^[32] Mit zunehmender Konzentration der NO_3^- -Ionen entstanden Pt-Tetrapoden und Pt-Hexapoden mit konkaven Oberflächen aus Platin-Nanokristallen mit abgerundetem Profil durch kinetisch kontrolliertes Überwachsen. Ein Maß für die konkave Oberfläche ist der Krümmungsradius, der empfindlich vom Stoffmengenverhältnis der NO_3^- -Ionen und

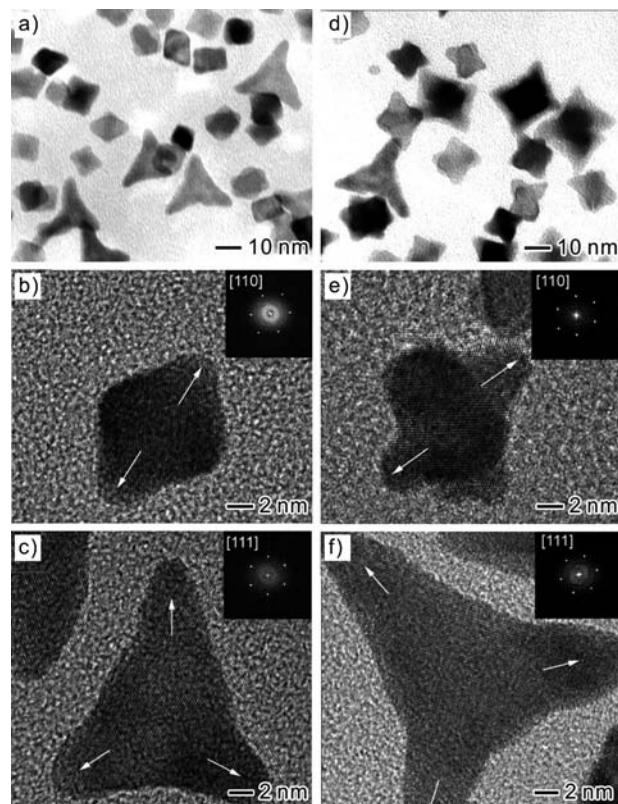


Abbildung 7. TEM- und HRTEM-Aufnahmen von Pt-Nanokristallen mit Stoffmengenverhältnissen von NaNO_3 zu H_2PtCl_6 von a–c) 5.5:1 und d–f) 11.0:1. Die Einschübe zeigen die Fourier-Transformationen (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [32], Copyright 2004 American Chemical Society).

PtCl_6^{2-} -Ionen abhängt (siehe Abbildungen 7a–c und d–f mit Stoffmengenverhältnissen von 5.5:1 bzw. 11:1). Bei diesem Ansatz werden Nitritionen (NO_2^-) durch die Reduktion der Nitrationen (NO_3^-) mit PtCl_4^{2-} gebildet. Die Nitritionen bilden mit den Pt^{II} - und Pt^{IV} -Spezies stabile Koordinationsverbindungen, wodurch die Bildung von Platinatomen aus einer Reduktion der Platin-Vorstufen mit Ethylenglycol (EG) stark verlangsamt wird. Dieser Reaktionsmechanismus wird durch UV/Vis-Spektren gestützt, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Synthese aufgenommen wurden. Die langsame Bildung der Platinatome ermöglicht eine Oberflächenmigration der neu adsorbierten Platinatome von den Seitenflächen zu den Ecken des Platinkeims aufgrund der höheren Reaktivität der Eckplätze. Im Ergebnis werden konkav Platin-Nanokristalle durch bevorzugtes Überwachsen an den Eckplätzen der tetraedrischen und oktaedrischen Platinkeime gebildet, die wiederum zu Beginn der Synthese durch homogene Nukleation entstanden waren.

Anhand einer ähnlichen Synthesestrategie beschrieben wir kürzlich einen Polyolprozess zur formkontrollierten Synthese von Rhodium-Nanokristallen mit konkaver Oberflächenstruktur. Bei diesem Prozess wird die Reaktionskinetik mithilfe einer Spritzenpumpe künstlich manipuliert, indem die Injektionsgeschwindigkeit der Salzvorstufe reguliert wird.^[34] Wurde die Vorstufe langsam (4 mLh^{-1}) in die

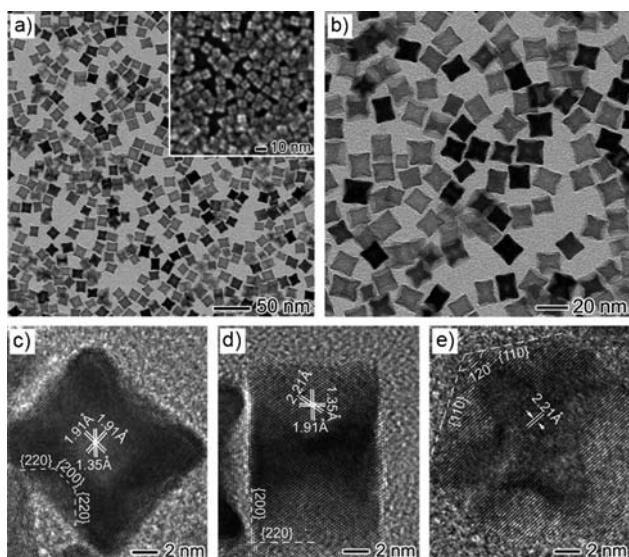


Abbildung 8. Morphologie und Struktur konkaver Rh-Nanowürfel nach einer Synthese bei 140°C und einer Injektionsgeschwindigkeit von 4 mL h⁻¹. a,b) TEM-Aufnahmen der Nanowürfel; c–e) HRTEM-Aufnahmen einzelner konkaver Nanowürfel entlang den [100]-, [110]- und [111]-Achsen. Der Einschub in (a) zeigt eine SEM-Aufnahme der konkaven Nanowürfel (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [34], Copyright 2011 American Chemical Society).

Reaktionslösung injiziert, entstand eine große Zahl an konkaven Rh-Nanowürfeln mit einer mittleren Kantenlänge von 15 nm. Abbildung 8 zeigt die Morphologie und Struktur der Kristalle. Die konkaven Rh-Nanowürfel bestehen aus sechs quadratischen {100}-Flächen mit kleinem Flächeninhalt, sechs quadratischen {100}-Flächen mit großem Flächeninhalt und einer quadratischen Aushöhlung im Zentrum und 16 gleichschenkligen trapezähnlichen {110}-Seitenflächen. Die Struktur lässt sich am besten als ein konkaver Würfel beschreiben, bei dem eine abgeflachte quadratische Pyramide im Zentrum einer jeden Fläche ausgeschnitten wurde. Analysen der Proben bei unterschiedlichen Reaktionszeiten sprechen dafür, dass die konkaven Rh-Nanowürfel durch bevorzugtes Überwachsen an den Kanten und Ecken des kubischen Impfkristalls entlang ⟨111⟩ bzw. ⟨110⟩ gebildet werden. Im Vergleich dazu führte eine höhere Injektionsgeschwindigkeit (z. B. 60 mL h⁻¹) zu konkaven Oktapoden infolge eines beschleunigten Überwachsens an den Ecken eines kubischen Impfkristalls entlang ⟨111⟩. Insgesamt ist klar zu sehen, dass kinetisch kontrolliertes Überwachsen je nach Ort und Richtung des bevorzugten Wachstums eine Vielzahl von konkaven Strukturen liefern kann.

Es wurde angenommen, dass die Oberflächendiffusion der Rhodiumatome auf den kubischen Impfkristallen die Bildung von unterschiedlich geformten Rh-Nanokristallen bei unterschiedlichen Injektionsgeschwindigkeiten der Vorstufe verursacht. In einer ersten Phase diffundieren die Rhodiumatome bevorzugt zu den aktivsten Plätzen (den acht Ecken) des kubischen Impfkristalls infolge der selektiven Adsorption von Br⁻-Ionen auf den {100}-Flächen.^[67] Danach verbleiben die Rhodiumatome an den Ecken und wachsen entlang ⟨111⟩ oder wandern durch Oberflächendiffusion zu

anderen Plätzen wie Kanten und Seitenflächen. Das Verhältnis der Atome, die mit diesen beiden Wachstumsarten verknüpft sind, wird hauptsächlich von der Konzentration der Rhodiumatome und der Injektionsgeschwindigkeit der Vorstufe bestimmt. Da die {100}-Flächen durch Br⁻-Ionen stark blockiert waren, konnten die Rhodiumatome nur von den Ecken zu den Kanten des kubischen Impfkristalls wandern. Bei niedriger Injektionsgeschwindigkeit würde es eine lange Zeit brauchen, bis sich eine hohe Übersättigung an den Ecken des kubischen Impfkristalls einstellt. Während dieser Zeit sollten die meisten Rhodiumatome an den Ecken genug Zeit haben, um durch Oberflächendiffusion zu den Kanten zu wandern. Im Ergebnis würde der kubische Impfkristall sowohl an den Kanten als auch an den Ecken entlang ⟨111⟩ bzw. ⟨110⟩ mit einer weitgehend ähnlichen Geschwindigkeit wachsen. Demgegenüber verbleiben die Rhodiumatome an den Ecken, wenn eine hohe Injektionsgeschwindigkeit und eine demzufolge hohe Übersättigung eingestellt wird. In diesem Fall ist das Wachstum entlang ⟨111⟩ schneller als entlang ⟨110⟩, weil nur wenige Rhodiumatomen genügend Zeit haben, um zu den Kanten zu wandern. Da das Wachstum bevorzugt an den Ecken entlang der ⟨111⟩-Richtung stattfindet, erhält man als Endprodukt ein Oktapod.

Die Strategie der kinetischen Kontrolle wurde auch auf die Synthese anderer Edelmetalle mit konkaver Struktur in wässrigen Lösungen angewendet. Zum Beispiel synthetisierten wir kürzlich Pt-Nanowürfel mit konkaver Oberflächenstruktur, indem wir mithilfe zweier Spritzenpumpen eine NaBH₄-Lösung und ein Gemisch aus K₂PtCl₆, KBr und Na₂H₂P₂O₇ in entionisiertes Wasser bei 95°C langsam injizierten.^[33] Auf diese Weise erhielten wir eine große Zahl an konkaven Pt-Nanowürfeln mit einer mittleren Größe von 15 bis 40 nm durch die Reduktion der Platin-Vorstufen mit NaBH₄ (Abbildung 9). Die Oberfläche des konkaven Pt-Nanowürfels besteht hauptsächlich aus {720}-Flächen, daneben beobachtet man einige hochindizierte Flächen wie {510}, {830} und {310}. Entscheidend für den Erfolg dieses Verfahrens war die Bildung eines Platin-Pyrophosphat-Komplexes aus Na₂H₂P₂O₇ und K₂PtCl₆, die gezielte Steuerung der Reaktionskinetik mithilfe einer Spritzenpumpe und der Einsatz von Br⁻-Ionen sowohl als Capping-Reagens als auch als Komplexierungsmittel. Nach dem Mischen von K₂PtCl₆ und Na₂H₂P₂O₇ bildete sich sehr rasch der Platin-Pyrophosphato-Komplex als eine neue Vorstufe für Platinatome mit deutlich verzögter Reduktionsgeschwindigkeit. Die Menge an KBr hatte ebenfalls einen starken Einfluss auf die Reduktionskinetiken der Reaktion. So wurde gefunden, dass eine hohe Konzentration an KBr die Reduktionsgeschwindigkeit der Platin-Vorstufe durch Bildung des [PtBr₄²⁻]-Komplexes verringert, der deutlich stabiler ist als der [PtCl₄²⁻]-Komplex.^[68] Im Ergebnis entstanden Pt-Nanowürfel mit konkaver Struktur infolge der hohen Bedeckung der {100}-Flächen mit Br⁻-Ionen und der Oberflächenwanderung der Platinatome von den Ecken zu den Kanten.

Bei der Bildung von konkaven Nanokristallen spielt auch die Konzentration des Reaktanten eine wichtige Rolle für die Reaktionskinetik und den Kristallhabitus. Zum Beispiel synthetisierten wir konkav Pd-Nanowürfel (Abbildung 10) ausgehend von Pd-Nanowürfeln als Impfkristallen durch

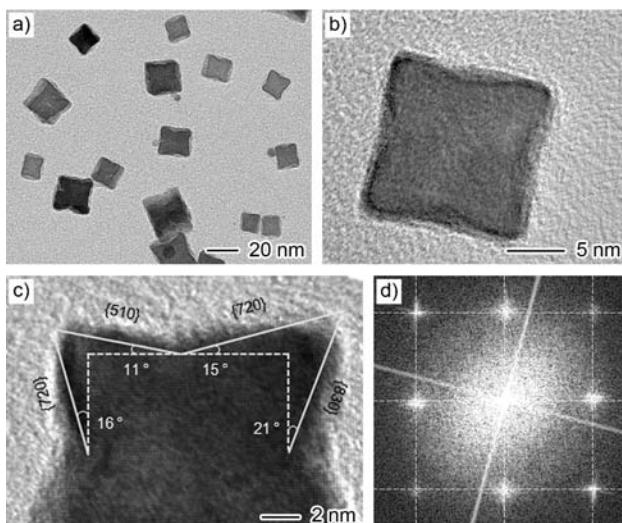


Abbildung 9. Morphologie und Struktur von konkaven Pt-Nanowürfeln, die durch kontinuierliche Injektion (Spritzenpumpe) einer wässrigen NaBH_4 -Lösung und einem Gemisch aus K_2PtCl_4 , KBr und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in Wasser bei 95°C hergestellt wurden. Die Injektionsgeschwindigkeit betrug $67 \mu\text{L min}^{-1}$, und das Stoffmengenverhältnis KBr zu $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist 3:1. a,b) TEM-Aufnahmen; c) HRTEM-Aufnahme entlang der [001]-Achse; d) Fourier-Transformation des konkaven Nanowürfels (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [33], Copyright 2011 Wiley-VCH).

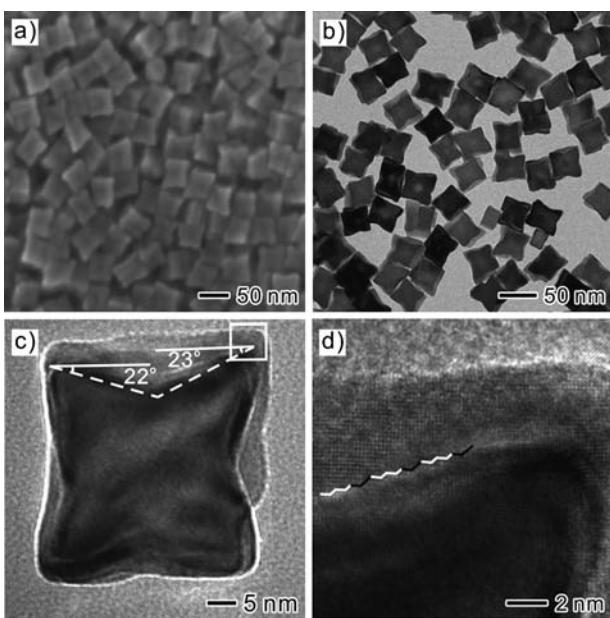


Abbildung 10. Morphologie und Struktur von konkaven Pd-Nanowürfeln, die bei unterschiedlichen Konzentrationen der Reaktanten Na_2PdCl_4 , KBr und Ascorbinsäure mit Pd-Würfeln als Impfkristallen synthetisiert wurden. a) SEM-, b) TEM- und c,d) HRTEM-Aufnahmen (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [28], Copyright 2011 Wiley-VCH).

Regulierung der Konzentration der Reaktanten (Na_2PdCl_4 , KBr und Ascorbinsäure).^[28] Morphologische und strukturelle Untersuchungen bestätigten die Bildung von konkaven Pd-Nanowürfeln mit 24 {730}-Flächen. Die Größe der Nanowürfel ließ sich durch Verwendung von Pd-Nanowürfeln un-

terschiedlicher Kantenlängen als Impfkristalle zwischen 15 und 35 nm steuern. Wir fanden, dass eine niedrige Konzentration an Na_2PdCl_4 zur Bildung konkaver Pd-Nanowürfel durch bevorzugtes Überwachsen an den Kanten und Ecken eines kubischen Impfkristalls führt. Offensichtlich mindert eine langsame Zuführung von Pd-Atomen, wie es bei niedriger Na_2PdCl_4 -Konzentration der Fall ist, drastisch die Wahrscheinlichkeit der Oberflächenwanderung von den Ecken zu den Seitenflächen, wenn Br^- -Ionen als Capping-Reagens zur Blockierung der {100}-Flächen verwendet wird. Diese Bedingungen erleichtern ein selektives Überwachsen der kubischen Impfkristalle an den Ecken und Kanten entlang {111} und {110} unter Bildung der Pd-Nanowürfel mit konkaven Oberflächen. Des Weiteren wurde gezeigt, dass auch eine niedrige Konzentration an KBr und eine hohe Konzentration an Ascorbinsäure ein selektives Überwachsen an den Ecken und Kanten eines kubischen Impfkristalls unter die Bildung konkaver Nanowürfel befördert. In beiden Fällen wurde die Wanderung der Pd-Atome von den Ecken zu den Seitenflächen des kubischen Impfkristalls durch Erhöhen der Bildungsgeschwindigkeit der Pd-Atome stark gehemmt, wenn Br^- als Capping-Reagens zur Blockierung der {100}-Flächen eingesetzt wurde.

Wir berichteten auch über die Synthese von Au-Hexapoden mit konkaven Oberflächen und Verzweigungen unterschiedlicher Länge ausgehend von Au-Oktaedern als Impfkristallen durch geschicktes Einstellen der Konzentration der Vorstufe, HAuCl_4 .^[25] Die Bildung der Au-Hexapoden resultiert aus einem bevorzugten Überwachsen an den sechs Eckpunkten des oktaedrischen Impfkristalls (den aktivsten Plätzen) entlang {100}. Wir beschrieben auch eine einfache Methode zur Herstellung konkaver Ag-Nanokristalle durch impfkristallvermitteltes Kristallwachstum (Abbildung 11).^[21] Bei der Synthese wurden Ag-Nanowürfel als Impfkristalle in wässriger Lösung verwendet. L-Ascorbinsäure diente als Reduktionsmittel und AgNO_3 als Vorstufe für das Silber. In Abwesenheit eines starken Capping-Reagens führte eine Erhöhung der Konzentration an L-Ascorbinsäure zu einer beschleunigten Abscheidung der Ag-Atome auf den Seitenflächen des kubischen Impfkristalls entlang {100}. Hieraus resultierten Oktaeder mit konkaven Strukturen der Seitenflächen. Hingegen führte die Zugabe von Cu^{2+} -Ionen zu einem bevorzugten Wachstum entlang {111}, wodurch sich der kubische Impfkristall zu einem konkaven Würfel, einem Oktapod und schließlich zu einem konkaven Trisoktaeder mit hochindizierten Flächen entwickelte. Wir nehmen an, dass die Wanderung der Ag-Atome auf der Oberfläche des wachsenden Impfkristalls und die Bedeckung der Kristalloberfläche mit Cu^{2+} -Ionen für die Bildung dieser neuen konkaven Ag-Nanokristalle verantwortlich ist. In Abwesenheit von Cu^{2+} -Ionen addieren die meisten Ag-Atome, die durch die Reduktion von AgNO_3 erzeugt werden, zunächst an die Seitenflächen des kubischen Impfkristalls. Die erhöhte Zuführung der Ag-Atome erleichtert die Abscheidung von Ag-Atomen an den Seitenflächen des kubischen Impfkristalls entlang {100}, sodass Silber-Oktaeder mit konkaven Oberflächen resultieren. Demgegenüber löste die Einführung der Cu^{2+} -Ionen durch den Capping-Effekt von Cu^{2+} auf die Ag-{100}-Fläche eine Oberflächendiffusion der neu gebildeten

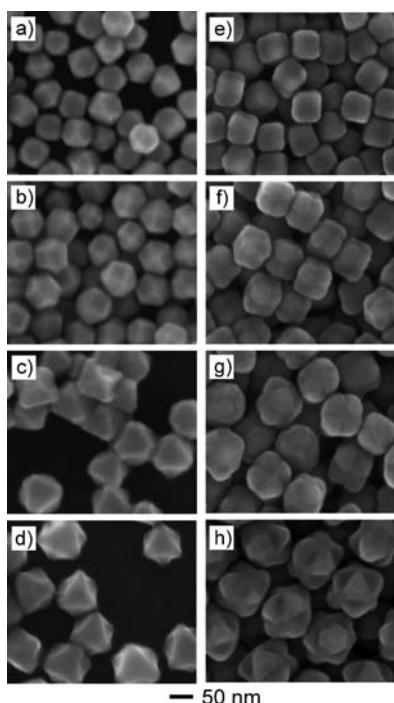


Abbildung 11. SEM-Aufnahmen zur Bildung von a–d) konkaven Silber-Octaedern und e–h) konkaven Ag-Trisoktaedern durch impfkristallinduziertes Überwachsen (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [21], Copyright 2011 Wiley-VCH). Das injizierte Volumen von AgNO_3 beträgt a) 0.8, b) 2, c) 4, d) 5, e) 1.5, f) 3.5, g) 6.5 und h) 10 mL.

Ag-Atome im Anfangsstadium aus. In diesem Fall erfolgte die Oberflächenwanderung der Ag-Atome lediglich von den Ecken zu den Kanten des kubischen Impfkristalls, wodurch ein konkaver Würfel (ein Oktapod) und schließlich ein konkav Trisoktaeder entstanden.

Die Methode der kinetischen Kontrolle zur Synthese konkaver Nanokristalle lässt sich auch auf die Herstellung von dimetallischen Systemen anwenden. Zum Beispiel synthetisierten wir konkave Pt-Rh-Nanokristalle mit einem an die Synthese von konkaven Rh-Nanowürfeln angelehnten Verfahren, außer dass hier Pt-Würfel als Impfkristalle verwendet wurden.^[34] Huang et al. verwendeten Au-Nanowürfel als Impfkristalle zur Erzeugung von Au-Pd-Nanokristallen mit Kern-Schale-Struktur unter Verwendung von CTAC als Capping-Reagens.^[35] Es wurde gefunden, dass die Reaktionstemperatur eine entscheidende Rolle für die genaue Morphologie der Nanowürfel spielt. Eine niedrige Reaktionstemperatur (10°C) führte zur Bildung von konkaven Au-Pd-Octaedern, während bei höheren Temperaturen ($30\text{--}60^\circ\text{C}$) Au-Pd-Nanokristalle mit tetrahexaedrischer Form entstanden. Diese Autoren postulieren, dass bei niedrigen Reaktionstemperaturen die Wachstumsgeschwindigkeiten an den Kanten und Ecken eines Octaeders entlang $\langle 100 \rangle$ bzw. $\langle 110 \rangle$ deutlich höher sind als die Wachstumsgeschwindigkeit an den Seitenflächen entlang $\langle 111 \rangle$, was zur Bildung von konkaven Octaedern führt. Skrabalak et al. berichteten über die Synthese von konkaven Au-Pd-Octapoden und Octaedern durch Kopplung einer impfkristallvermittelten Syn-

these mit einer simultanen Reduktion von HAuCl_4 und H_2PdCl_4 .^[36] Wird die zugegebene Menge an H_2PdCl_4 erhöht, wandelt sich die Morphologie der Au-Pd-Nanokristalle von einem konkaven Oktapoden in einen konkaven Oktaeder um. Dies konnte auf Unterschiede in der Wachstums geschwindigkeit infolge der vom pH-Wert abhängigen Reduktionsstärke der L-Ascorbinsäure zurückgeführt werden. Han et al. berichteten über eine ähnliche Synthese.^[69] In jüngster Zeit berichteten auch Xie et al. über eine einfache simultane Reduktion als Methode zur Synthese hexaoctaedrischer Nanokristalle einer Au/Pt-Legierung mit konkaver Struktur in Gegenwart von Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC) und Cu^{2+} -Ionen.^[70] Die hexaoctaedrischen Nanokristalle der Au/Pd-Legierung weisen 48 {431}-Flächen auf und entstehen aus einem Tetrahexaeder, indem die Mitte einer jeder quadratischen Ecke in Richtung des Zentrums gedrückt wird. Die Bildung der hexaoctaedrischen Nanokristalle der Au/Pd-Legierung hängt entscheidend von der Unterpotentialabscheidung (UPD) des Kupfers und der Bedeckung mit OTAC ab. Allerdings sollten bei einem heterogenen System auch andere Aspekte wie Gitterfehler und die Bindungsenergie zwischen den Metallen in der Kern-Schale-Struktur berücksichtigt werden.^[71,72] Es besteht weiterhin ein starkes Interesse an der weiteren Entwicklung von Synthesen konkaver Nanokristalle verschiedener Elementzusammensetzung durch kinetisch kontrolliertes Überwachsen.

Wie diese Beispiele zeigen, ist die kinetische Kontrolle eine leistungsfähige Methode zur Herstellung von konkaven Nanokristallen aus Edelmetallen wie Ag, Au, Pt, Rh, Pd und Legierungen davon. Die Oberflächendiffusion von Atomen auf der Oberfläche eines wachsenden Impfkristalls und die Bedeckung der Oberfläche entscheiden über die Wuchsform und damit über die endgültige Morphologie des gebildeten Edelmetall-Nanokristalls. Experimentell lässt sich eine kinetische Kontrolle mithilfe einer Reihe von Parametern erreichen, z.B. über die Konzentration der Reaktanten, ihre Injektionsgeschwindigkeit, die Temperatur, die Zugabe ioni scher Verbindungen und Kombinationen hiervon. Es kann erwartet werden, dass sich eine Kombination von kinetischer Kontrolle mit der Manipulation von Wachstumsgeschwindigkeiten entlang der verschiedenen kristallographischen Richtungen mithilfe eines Capping-Reagens als die vielseitigste Methode zur Herstellung konkaver Nanokristalle erweisen wird.

4.3. Templatgerichtete Epitaxie

Die templatgerichtete Epitaxie ist eine unkomplizierte und effiziente Methode zur Herstellung von Nanokristallen mit wohlkontrollierten Flächen. Bei der Anwendung der Methode zur Synthese konkaver Nanokristalle geht man so vor, dass zuerst das Templat mit konkaver Oberfläche mithilfe einer der oben beschriebenen Methoden erzeugt wird und man anschließend ein anderes Metall epitaxial abscheidet. Bei diesem Vorgehen bleibt die ursprüngliche konkave Morphologie erhalten, während das Metall der äußersten Schicht variiert werden kann. Wang et al. berichteten über das Kristallwachstum von Palladium auf Au-Trisoktaedern

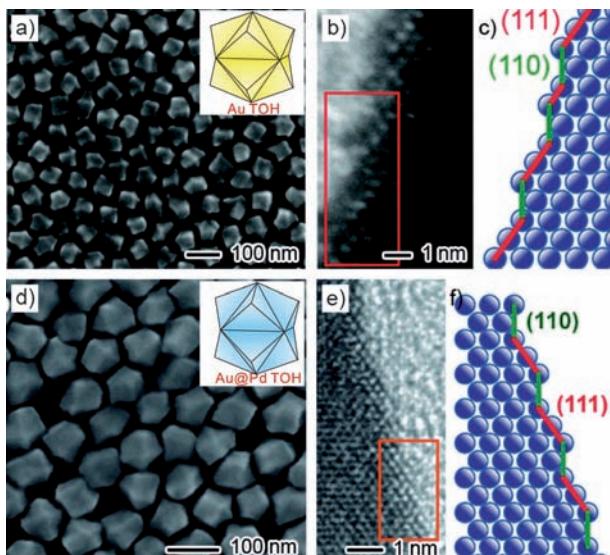


Abbildung 12. Morphologie und Struktur von trisoktaedrischen Nanokristallen aus a–c) Au und d–f) Au-Pd. a,d) SEM-Aufnahmen und b,e) HRTEM-Aufnahmen der Kanten zur Darstellung der hochindizierten Flächen; c,f) zweidimensionales Gittermodell zur Darstellung der {221}-Fläche. Die Einschübe in (a) und (d) zeigen die schematische Struktur der trisoktaedrischen Au- bzw. Au-Pd-Nanokristalle (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [37], Copyright 2011 American Chemical Society).

mit konkaven Oberflächen und hochindizierten Flächen.^[37] Die 24 {221}-Facetten aufweisenden Au-Trisoktaeder (Abbildung 12a,b) wurden zunächst durch Reduktion von HAuCl₄ in einer wässrigen Lösung von CTAC mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel in Gegenwart von Gold-Impfkristallen hergestellt.^[22] Beim Kristallwachstum werden die Au-Trisoktaeder originalgetreu in der Palladium-Schale übertragen, dessen Dicke auf einige wenige Nanometer begrenzt bleibt. Als Endprodukt entstehen konkave Au@Pd-Trisoktaeder mit einem Gold-Kern und einer Schale aus Palladium (Abbildung 12c,d). Die erfolgreiche Synthese der Au@Pd-Trisoktaeder hängt entscheidend von der Menge der Palladium-Vorstufe (in diesem Fall Na₂PdCl₄) ab. Wird die Menge an Na₂PdCl₄ auf einen bestimmten Wert erhöht, verschwindet die konkave Struktur aufgrund einer intrinsisch höheren Wachstumsgeschwindigkeit in diesen Bereichen im Vergleich zu konvexen Regionen.

Die Reaktionskinetik der epitaxialen Abscheidung der Schale ist ebenfalls ein entscheidender Faktor für die Bildung konkaver Produkte. Lee et al. gelang die kinetisch kontrollierte Synthese von konkaven Au@Pd-Nanokristallen ausgehend von Au-Trisoktaedern als Templat. Über das Atomverhältnis Palladium:Gold und die NaBr-Menge konnte die Reaktion so gesteuert werden, dass gezielt hochindizierte Pd-Flächen resultierten.^[38] Eine Erhöhung des Atomverhältnisses Palladium:Gold führte zu Au@Pd-Kern-Schale-Nanokristallen, deren Morphologie aufgrund eines schnelleren Wachstums entlang ⟨110⟩ von einem konkaven Trisoktaeder mit {552}-Flächen zu einem konkaven Hexaoktaeder mit {432}-Flächen überging. NaBr fördert das bevorzugte

Wachstum von Pd entlang ⟨110⟩ durch die selektive Adsorption von Br[−]-Ionen an den {100}-Flächen. Je nach der Menge an zugesetztem NaBr entwickeln sich die Nanokristalle in konkavе Au@Pd-Tetrahexaeder mit unterschiedlichen hochindizierten Flächen.

Die templatgerichtete Epitaxie ist eine einfache und vielseitige Methode zur Herstellung von konkaven Nanokristallen mit spezifischen hochindizierten Flächen. Hierzu müssen die Template in einer hohen Qualität und in großen Mengen hergestellt werden. Bei der epitaxialen Abscheidung müssen einige Aspekte beachtet werden, damit die Synthese konkaver Nanokristalle mit Kern-Schale-Struktur gelingt.^[71] So muss z.B. die Gitterfehlpassung zwischen zwei Metallen unter 5 % liegen, da größere Fehlpassungen das schichtartige epitaxiale Überwachsen des zweiten Metalls auf dem konkaven Templat verhindern können. Das zweite Metall sollte eine niedrigere Elektronegativität haben als das Templatmetall, um die mögliche Beteiligung galvanischer Austauschprozesse zu vermeiden. Darüber hinaus sollte die Bindungsdissoziationsenergie zwischen den Atomen der Schale kleiner sein als zwischen den Atomen von Schale und Kern. In dieser Hinsicht sind Platin und Rhodium gute Templatmaterialien zur Synthese konkaver Nanokristalle aus Metallen wie Silber, Palladium und Gold.

5. Katalytische Eigenschaften und Anwendungen

Edelmetalle finden verbreitete Anwendung als Katalysatoren für eine Vielzahl von industriell relevanten chemischen Reaktionen. Beispielsweise ist Platin eine wesentliche Komponente in Drewegekatalysatoren bei Kraftfahrzeugen, bei der Raffinierung von Erdöl, der Herstellung von salpetriger Säure und in Brennstoffzellen.^[73,74] Auch Palladium wird vielfach in Katalysatoren eingesetzt, etwa zur Tieftemperatur-Reduktion von Autoabgasen, in Hydrierungen, zur Oxidation von Kohlenmonoxid und in organischen Reaktionen wie der Suzuki- und Heck-Kupplung.^[75,76] Zahlreiche Anstrengungen zur Entwicklung von Katalysatoren mit verbesserten Aktivitäten und Selektivitäten durch Feinregulierung der Partikelgröße, Partikelform und Partikelzusammensetzung wurden unternommen. Konkave Edelmetall-Nanokristalle sind mit ihren hochindizierten Flächen und der damit verbundenen hohen Dichte an atomaren Stufen, Ecken und Knicken besonders interessant für die Katalyse, da diese Strukturen katalytisch sehr aktive Zentren zur Spaltung chemischer Bindungen bereitstellen. Zum Beispiel berichteten Zheng et al. über die katalytischen Eigenschaften konkaver Pt-Nanokristalle mit 24 {441}-Flächen für die elektrokatalytische Oxidation von Ameisensäure.^[31] Die katalytischen Pt-Nanokristalle wurden durch einen Solvothermalprozesses in Gegenwart von Methylamin hergestellt (siehe Abschnitt 4.1). Sie weisen eine elektrochemisch aktive Oberfläche (ESCA) auf, die, dank des Vorhandenseins katalytisch aktiver Zentren mit niedriger Koordinationszahl, um den Faktor 2.3 bzw. 5.6 größer ist als die ESCA handelsüblicher Pt/Ru- und Pt/Kohlenstoff-Katalysatoren.

Die Suzuki-Kupplung ist eine leistungsfähige und vielseitige Methode in der organischen Chemie zur Synthese von

Biarylen, Polyolefinen, Styrolen und Biphenylen.^[76] Die Reaktion eignet sich als Modellsystem zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von Pd-Nanokristallen unterschiedlicher Form und Flächen. Wir untersuchten die katalytischen Eigenschaften konkaver Palladium-Nanowürfel mit {730}-Flächen anhand der Suzuki-Kupplung zwischen Phenylboräsäure und Iodbenzol zu Biarylen.^[28] Die konkaven Palladium-Nanowürfel wurden mit einer Methode der kinetischen Kontrolle hergestellt (siehe Abschnitt 4.2). Wurden konkav Palladium-Nanopartikel mit einer Partikelgröße von 37 nm eingesetzt, betrug der Umsatz an Iodbenzol zu Biphenyl 99 % nach einer Reaktionsdauer von 20 min. Dagegen wurde ein Umsatz von nur 38 % erzielt, wenn konventionelle Pd-Nanowürfel ähnlicher Partikelgröße als Katalysator bei den gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt werden. Die intrinsische Umsatzfrequenz (TOF; definiert als der Umsatz an Iodbenzol pro Pd-Atom auf der Oberfläche pro Sekunde) beträgt mit den konkaven Pd-Nanowürfeln 11.3 s⁻¹. Dieser Wert ist etwa viermal größer als die mit konventionellen Pd-Nanowürfeln erzielte TOF (3.2 s⁻¹). Auch hier kann die verbesserte katalytische Aktivität auf eine erhöhte Anzahl atomarer Stufen (und demzufolge katalytisch aktiver Zentren) auf der Oberfläche des konkaven Nanowürfels zurückgeführt werden.

Protonenaustauschmembran(PEM)-Brennstoffzellen sind eine effiziente und saubere Energiequelle für Anwendungen in Kraftfahrzeugen und portablen elektronischen Geräten. Die Entwicklung von hochaktiven Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) an der Kathode ist eine von mehreren technischen Herausforderungen für eine erfolgreiche Markteinführung von PEM-Brennstoffzellen. In einer neueren Studie untersuchten wir konkave Pt-Nanowürfel mit {720}-Flächen (siehe Abschnitt 4.2) als Elektrokatalysator für die ORR-Reaktion im Vergleich zu Pt-Nanowürfeln, Kuboktaedern und handelsüblichen Pt/C-Katalysatoren.^[33] Die spezifische katalytische Aktivität (d.h. der kinetische Strom pro Einheits-ECSA) der konkaven Nanowürfel war ungefähr drei- bzw. zweimal größer als von konventionellen Pt-Nanowürfeln und Pt-Kuboktaedern im Potentialbereich zwischen 0.8 und 0.95 V (Abbildung 13a). Dieser Befund zeigt abermals den entscheidenden Beitrag hochindizierter Flächen zur katalytischen Aktivität in ORR-Reaktionen. Verglichen mit konventionellen Katalysatoren zeigen die konkaven Pt-Nanowürfel eine dreifach höhere spezifische Aktivität als die 3.2 nm großen Platin-Nanopartikel in einem typischen Pt/C-Katalysator bei 0.9 V (Abbildung 13b). Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass konkave Pt-Nanokristalle vielversprechende Materialien für die nächste Generation von ORR-Elektrokatalysatoren in PEM-Brennstoffzellen sind. Allerdings ist die gewichtsbezogene Aktivität (d.h. der kinetische Strom pro Gewichtseinheit des Platins) der konkaven Nanowürfel noch immer niedriger als die eines Pt/C-Katalysators. Dies liegt an der relativ großen Partikelgröße und dem entsprechend geringen Anteil an katalytisch aktiven Pt-Atomen an der Oberfläche. Naheliegende Lösungen dieses Problems wären die Verkleinerung der Partikelgröße der konkaven Pt-Nanowürfel oder die Abscheidung einer monoatomaren Schicht von Platin auf der Oberfläche kon-

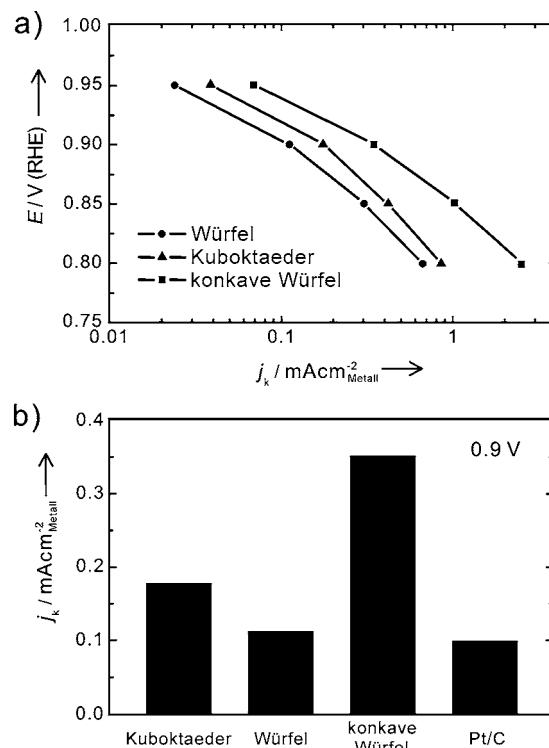


Abbildung 13. Vergleich der elektrokatalytischen Aktivitäten von konkaven Pt-Nanowürfeln, konventionellen Pt-Nanowürfeln und Pt-Kuboktaedern in der Sauerstoffreduktionsreaktion: a) spezifische Aktivität, dargestellt als kinetische Stromdichte (j_k) normiert auf die elektrochemisch aktive spezifische Oberfläche (ECSA) des Katalysators; b) spezifische Aktivität des Katalysators bei einem elektrischen Potenzial von 0.9 V (gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE)). Für alle Katalysatoren betrug die Metallbeladung auf der Glaskohlenstoffelektrode 15.3 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [33], Copyright 2011 Wiley-VCH).

kaver Nanowürfel eines preiswerteren Metalls. Für den letzteren Fall käme z.B. Palladium in Frage, dessen aktueller Preis etwa ein Drittel des Platinpreises beträgt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die präzise Kontrolle der Form und damit auch der Flächen und Krümmung von Edelmetall-Nanokristallen wird seit langem schon als eine leistungsfähige Methode gesehen, um die Eigenschaften dieser Partikel gezielt einzustellen und ihre Aktivität in einer Vielzahl von Anwendungen zu verbessern. In jüngster Vergangenheit wurden beträchtliche Fortschritte bei der Synthese von Edelmetall-Nanokristallen mit ebenen oder konvexen Oberflächen sowohl unter thermodynamisch als auch kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen erreicht. Im Vergleich dazu befindet sich die Synthese von Edelmetall-Nanokristallen mit konkaven Oberflächen noch in einer sehr frühen Phase der Entwicklung. Der Grund hierfür sind die hohen Oberflächenenergien, die mit einer negativen Oberflächenkrümmung verbunden sind, und die Beteiligung thermodynamisch ungünstiger, hochindizierter Flächen. Andererseits ist klar, dass Flächen

mit höherer Indizierung als {100}, {111} und {110} durch ihre hohe Dichte an niedrig koordinierten atomaren Stufen und Knicken besonders interessant sind, um verbesserte Aktivitäten und Selektivitäten in der Katalyse zu erzielen. Außerdem ist zu erwarten, dass solche konkaven Nanokristalle auch in Anwendungen jenseits der Katalyse eingesetzt werden können, z.B. in der Oberflächenplasmonenresonanz, der oberflächenverstärkten Spektroskopie und in optischen Sensoren.

In diesem Aufsatz haben wir eine Reihe von Synthesestrategien zur gezielten Bildung von Edelmetall-Nanokristallen mit konkaven Oberflächen in Lösung vorgestellt: selektives Ätzen, galvanischer Austausch, Oberflächen-Capping, kinetisch kontrollierte Verfahren und Templatverfahren. Wir haben versucht, eine Verbindung zwischen der zu erwartenden Morphologie eines Nanokristalls und den experimentellen Parametern herzustellen und daraus Einblicke in die Wachstumsmechanismen entwickelt. Ein fundiertes mechanistisches Verständnis wird letztendlich Richtlinien für den gezielten Entwurf von Synthesen zur Bildung konkaver Nanokristalle mit erwünschten Zusammensetzungen, Flächen und Eigenschaften liefern. Es wird erwartet, dass mit einem tieferen Verständnis der Wachstumsmechanismen und der Verfügbarkeit von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

die Synthese und Anwendung von Edelmetall-Nanokristallen mit konkaven Oberflächen weiter rasant fortschreiten wird.

Neben den umfangreichen Arbeiten über konkave Edelmetall-Nanokristalle mit einkristalliner Struktur liegen nun auch erste Studien zur Synthese verzwilligter Nanokristalle mit konkaven Oberflächen vor.^[77–81] Zum Beispiel wurden Hexagramm-förmige Au-Nanopartikel (Abbildung 14a), fünffach verzweigte Au-Nanokristalle (Abbildung 14b), Seestern-ähnliche Rh-Nanokristalle (Abbildung 14c) und Seeigel-ähnliche Pd-Nanostäbchen (Abbildung 14d) mit impfkristallinduzierten Methoden synthetisiert, wobei die Bildungsprozesse über die Reaktionsbedingungen wie Art und Konzentration der Capping-Reagentien und Vorstufen gesteuert werden konnten. Ähnlich wie ihre einkristallinen Gegenstücke leiten sich diese verzwilligten Nanokristalle mit konkaven Oberflächen aus Impfkristallen mit verschiedener Anzahl von Defektstellen ab (Stapelfehler, einfach und mehrfach verzwilligte Ebenen). Demzufolge spielt die innere Struktur des Impfkristalls (z.B. die Anzahl der Zwillingssfehler) eine entscheidende Rolle für die Kristallinität (einkristallin oder verzwilligt) und damit für die letzliche Morphologie des Produkts. Die Verfügbarkeit von Nanokristallen mit konkaven Oberflächen und verzwilligten Strukturen ist nicht nur deshalb von Bedeutung, weil sie die Diversität konkaver Nanokristalle erweitern, sondern auch, weil sie eine zusätzliche Stellschraube zur Verbesserung der Eigenschaften in der Katalyse und Elektrokatalyse bieten.

Diese Arbeit wurde durch folgende Institutionen unterstützt:
NSF (DMR, 1104614 und 1215034), DOE (DE-FG02-03 ER15468), Georgia Institute of Technology; World Class University (WCU) Program (Yonsei University) und LG Display International Collaboration Program (X.Y.); New Star Program (Zhejiang University) (H.Z.); China Scholarship Council (CSC) (M.J.).

Eingegangen am 26. Februar 2012
Online veröffentlicht am 25. Mai 2012

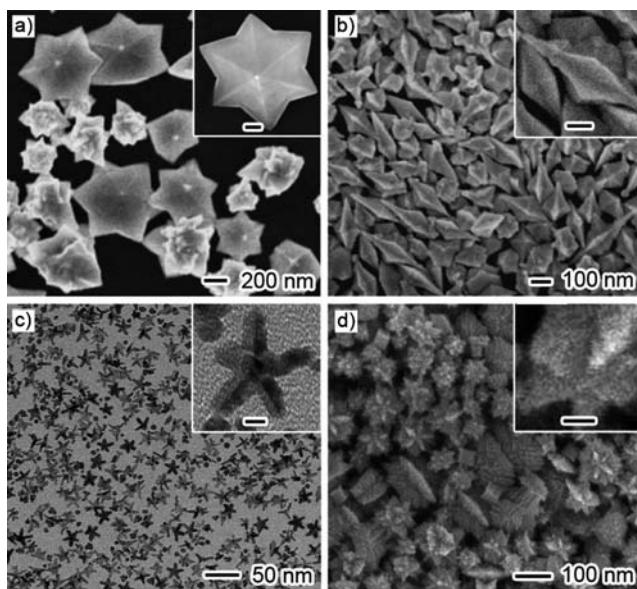


Abbildung 14. Verzwilligte Edelmetall-Nanokristalle mit konkaven Oberflächen: a) Hexagramm-förmige Goldpartikel, die durch Reduktion von HAuCl_4 mit Ascorbinsäure in Gegenwart von Polyallyldimethylammoniumchlorid erhalten wurden (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [77], Copyright 2011 Tsinghua University Press und Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg). b) Fünffach verzweigte Goldpartikel, die durch gezieltes Variieren der Konzentration von Br^- -Ionen in Gegenwart von Ag^+ -Ionen erhalten wurden (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [78], Copyright 2009 American Chemical Society). c) Seestern-förmige Rhodium-Nanokristalle, die durch eine Polyol-Reduktion mit $[\text{Rh}(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ erhalten wurden (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [79], Copyright 2010 Wiley-VCH). d) Seeigel-förmige Palladiumpartikel, die mit Natriumcitrat und CTAB als Capping-Reagens erhalten wurden (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [80], Copyright 2009 Chinese Physical Society).

- [1] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, *437*, 664.
- [2] S. G. Kwon, T. Hyeon, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1696.
- [3] Y. W. Jun, J. S. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3414.
- [4] C. Burda, X. B. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- [5] Y. Xia, Y. J. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60.
- [6] B. Lim, M. J. Jiang, J. Tao, P. H. C. Camargo, Y. M. Zhu, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 189.
- [7] A. R. Tao, S. Habas, P. D. Yang, *Small* **2008**, *4*, 310.
- [8] J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Metraux, J. I. Cutler, C. A. Mirkin, *Small* **2009**, *5*, 646.
- [9] X. Z. Wang, Z. B. Zhao, J. Y. Qu, Z. Y. Wang, J. S. Qiu, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2863.
- [10] J. H. Li, W. Zhou, M. Yao, L. Guo, Y. M. Li, S. H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2959.
- [11] X. H. Liu, R. Huang, J. Zhu, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 192.
- [12] N. Berkovitch, P. Ginzburg, M. Orenstein, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1405.
- [13] N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19801.

- [14] S. W. Lee, S. O. Chen, W. C. Sheng, N. Yabuuchi, Y. T. Kim, T. Mitani, E. Vescovo, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15669.
- [15] K. Lim, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 78; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 76.
- [16] X. L. Li, G. Ouyang, G. W. Yang, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 245428.
- [17] B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1733.
- [18] Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, S. Aloni, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7332.
- [19] S. Im, Y. Lee, B. Wiley, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2154.
- [20] M. J. Mulvihill, X. Y. Ling, J. Henzie, P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 268.
- [21] X. Xia, J. Zeng, B. McDearmon, Y. Zheng, Q. Li, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12542.
- [22] Y. Y. Ma, Q. Kuang, Z. Y. Jiang, Z. X. Xie, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8901.
- [23] Y. Yu, Q. B. Zhang, X. M. Lu, J. Y. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11119.
- [24] J. Zhang, M. R. Langille, M. L. Personick, K. Zhang, S. Y. Li, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14012.
- [25] D. Kim, T. Yu, E. Cho, Y. Ma, O. Park, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6328.
- [26] Y. Xiong, B. Wiley, J. Chen, Z. Y. Li, Y. Yin, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7913.
- [27] X. Q. Huang, S. H. Tang, H. H. Zhang, Z. Y. Zhou, N. F. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13916.
- [28] M. S. Jin, H. Zhang, Z. X. Xie, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7850.
- [29] J. T. Ren, R. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3287.
- [30] S. Cheong, J. Watt, B. Ingham, M. F. Toney, R. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14590.
- [31] X. Q. Huang, Z. P. Zhao, J. M. Fan, Y. M. Tan, N. F. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4718.
- [32] T. Herricks, J. Y. Chen, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2367.
- [33] T. Yu, D. Y. Kim, H. Zhang, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2773.
- [34] H. Zhang, W. Y. Li, M. S. Jin, J. E. Zeng, T. K. Yu, D. R. Yang, Y. Xia, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 898.
- [35] C. L. Lu, K. S. Prasad, H. L. Wu, J. A. A. Ho, M. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14546.
- [36] C. J. DeSantis, A. A. Peverly, D. G. Peters, S. E. Skrabalak, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2164.
- [37] F. Wang, C. H. Li, L. D. Sun, H. S. Wu, T. A. Ming, J. F. Wang, J. C. Yu, C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1106.
- [38] Y. Yu, Q. B. Zhang, B. Liu, J. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18258.
- [39] H. Zhang, M. S. Jin, J. G. Wang, W. Y. Li, P. H. C. Camargo, M. J. Kim, D. R. Yang, Z. X. Xie, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6078.
- [40] S. A. Bradford, *Corrosion Control*, 2. Aufl., CASTI, Edmonton, **2001**, S. 1–51.
- [41] J. Y. Chen, T. Herricks, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2589.
- [42] A. Tao, P. Sinsermsuksakul, P. D. Yang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4597.
- [43] H. L. Nigg, L. P. Ford, R. I. Masel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, *16*, 3064.
- [44] S. E. Skrabalak, J. Y. Chen, Y. G. Sun, X. M. Lu, L. Au, C. M. Cobley, Y. Xia, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1587.
- [45] C. M. Cobley, Y. Xia, *Mater. Sci. Eng. R* **2010**, *70*, 44.
- [46] G. Z. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis Properties, and Applications*, Imperial College, London, **2004**, S. 26–31.
- [47] B. Wiley, Y. G. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 454.
- [48] B. J. Wiley, Y. C. Chen, J. M. McLellan, Y. J. Xiong, Z. Y. Li, D. Ginger, Y. Xia, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1032.
- [49] B. Lim, H. Kobayashi, P. H. C. Camargo, L. F. Allard, J. Y. Liu, Y. Xia, *Nano Res.* **2010**, *3*, 180.
- [50] C. Tsung, J. N. Kuhn, W. Huang, C. Aliaga, G. A. Somorjai, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5816.
- [51] Y. W. Zhang, M. E. Grass, J. N. Kuhn, F. Tao, S. E. Habas, W. Y. Huang, P. D. Yang, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5868.
- [52] J. Zeng, Y. Q. Zheng, M. Rycenga, J. Tao, Z. Y. Li, Q. A. Zhang, Y. M. Zhu, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8552.
- [53] Y. J. Xiong, J. M. McLellan, Y. D. Yin, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 790.
- [54] X. Yin, X. Q. Min, Y. W. Zhang, C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3816.
- [55] X. Q. Huang, S. H. Tang, X. L. Mu, Y. Dai, G. X. Chen, Z. Y. Zhou, F. X. Ruan, Z. L. Yang, N. F. Zheng, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 28.
- [56] C. Wang, H. Daimon, Y. Lee, J. Kim, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6974.
- [57] Y. J. Kang, X. C. Ye, C. B. Murray, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6292; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6156.
- [58] J. B. Wu, A. Gross, H. Yang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 798.
- [59] T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648.
- [60] J. L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga, M. J. Yacaman, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3906.
- [61] M. Z. Liu, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22192.
- [62] T. Ming, W. Feng, Q. Tang, F. Wang, L. D. Sun, J. F. Wang, C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16350.
- [63] M. S. Jin, H. Zhang, Z. X. Xie, Y. Xia, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6352.
- [64] N. V. Petrova, I. N. Yakovkin, *Surf. Sci.* **2005**, *578*, 162.
- [65] A. M. Bittner, J. Wintterlin, B. Beran, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1995**, *335*, 291.
- [66] J. B. Hunson, *Surface Science: An Introduction*, Wiley, New York, **1998**, S. 289–304.
- [67] M. S. Jin, H. Y. Liu, H. Zhang, Z. X. Xie, J. Y. Liu, Y. Xia, *Nano Res.* **2011**, *4*, 83.
- [68] S. C. Srivastava, L. Newman, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1506.
- [69] D. Kim, Y. W. Lee, S. B. Lee, S. W. Han, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 159.
- [70] L. Zhang, J. W. Zhang, Q. Kuang, S. F. Xie, Z. Y. Jiang, Z. X. Xie, L. S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17114.
- [71] F. R. Fan, D. Y. Liu, Y. F. Wu, S. Duan, Z. X. Xie, Z. Y. Jiang, Z. Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6949.
- [72] M. S. Jin, H. Zhang, J. G. Wang, X. L. Zhong, N. Lu, Z. Y. Li, Z. X. Xie, M. J. Kim, Y. Xia, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2566.
- [73] Y. H. Bing, H. S. Liu, L. Zhang, D. Ghosh, J. J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2184.
- [74] A. C. Chen, P. Holt-Hindle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3767.
- [75] N. Semagina, L. Kiwi-Minsker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2009**, *51*, 147.
- [76] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609.
- [77] Q. Jiang, Z. Jiang, L. Zhang, H. Lin, N. Yang, H. Li, D. Liu, Z. Xie, Z. Tian, *Nano Res.* **2011**, *4*, 612.
- [78] H. L. Wu, C. H. Chen, M. H. Huang, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 110.
- [79] H. Zhang, X. Xia, W. Li, J. Zeng, Y. Dai, D. Yang, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5296.
- [80] X. Shen, G. Wang, X. Hong, W. Zhu, *Chin. J. Chem. Phys.* **2009**, *22*, 440.
- [81] H. Liao, Y. Jiang, Z. Zhou, S. Chen, S. Sun, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9100.