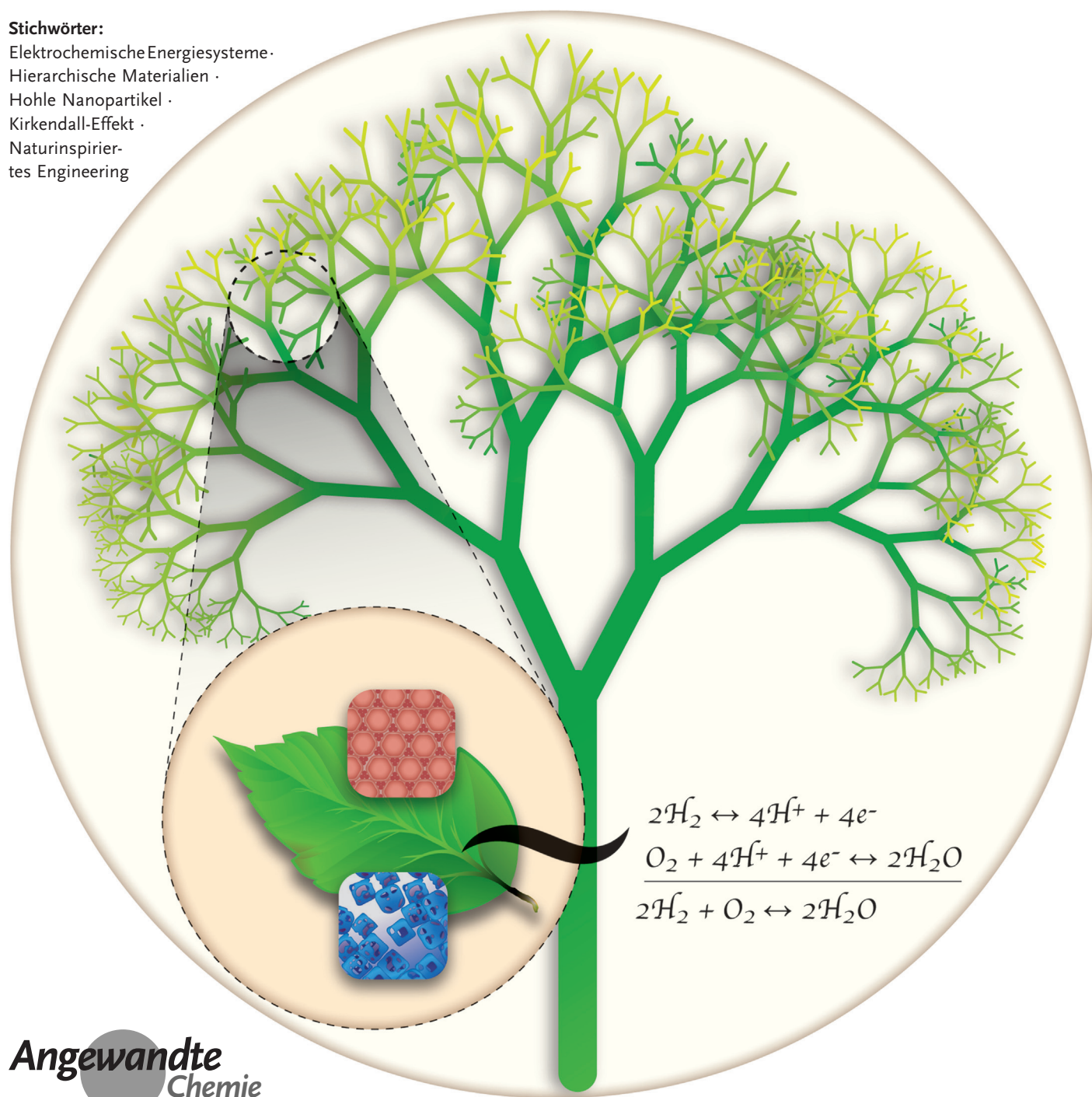


Hierarchisch strukturierte Nanomaterialien für die elektrochemische Energieumwandlung

Panagiotis Trogadas,* Vijay Ramani, Peter Strasser, Thomas F. Fuller und Marc-Olivier Coppens*

Stichwörter:

Elektrochemische Energiesysteme ·
Hierarchische Materialien ·
Hohle Nanopartikel ·
Kirkendall-Effekt ·
Naturinspiriertes Engineering



Hierarchische Nanomaterialien eignen sich hervorragend als Elektrokatalysatoren und Träger von Elektrokatalysatoren in Systemen für die elektrochemische Energieumwandlung. Die intrinsische Kinetik eines Elektrokatalysators wird von der Nanostruktur der aktiven Phasen und des Trägers bestimmt, während die Gesamteigenschaften auch von der Mesostruktur abhängen. Eine Kontrolle über diese beiden Strukturen ist demzufolge nötig. Es werden eine vergleichende Übersicht über die modernsten Katalysatoren und Träger sowie eine detaillierte Beschreibung von Synthesemethoden gegeben. Weitergehende Designverbesserungen bei hierarchischen Nanomaterialien erfordern die tiefgründige Erforschung des Zusammenhangs zwischen der Architektur der Materialien und ihrer Reaktions- sowie Transportkinetik. Dafür können Vorbilder aus der Natur genutzt werden, die viele sehr effektive hierarchische Strukturen hervorgebracht hat. Die grundlegenden Kenntnisse darüber, wie die begehrten Eigenschaften biologischer Systeme und ihre hierarchischen Architektur zusammenhängen, kann eine Basis für die Entwicklung neuartiger katalytischer Nanomaterialien und elektrochemischer Systeme nach dem Vorbild der Natur sein.

1. Einleitung

Das Wort „Hierarchie“ stammt von den griechischen Wörtern *hieros* (heilig) und *archein* (der Erste sein) ab und bezeichnet eine Organisationsstruktur, in welcher Dinge entsprechend ihres Stellenwerts geordnet sind. Die Organisationsstruktur hierarchisch strukturierter Materialien besteht aus n Größenordnungen der betrachteten Struktur. Strukturhierarchie ist ein Wesensmerkmal vieler biologischer Materialien von der makroskopischen bis zur mikroskopischen Größenordnung.^[2] Die Eigenschaften solcher biologischer Materialien ergeben sich aus einem komplexen Wechselspiel zwischen Oberflächenstruktur, Morphologie sowie physikalischen und chemischen Eigenschaften.^[3] Unter dem Aspekt der Strukturkontrolle unterscheiden sich traditionelle und biologische Materialien in der Geometrie auftretender Defekte. In künstlichen Materialien sind Defekte normalerweise zufällig über das Volumen verteilt, während die Struktur biologischer Materialien bis in den Nanobereich stärker geordnet ist.^[4] Die gezielt über die Struktur verteilten Defekte üben einen maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften biologischer Materialien aus.^[4] Zytoskelette, Knochen, Muscheln, Exoskelette von Schwämmen und Spinnenseide^[4,5] sind biologische Materialien mit außerordentlichen mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit, Robustheit, Zähigkeit und Elastizität. Diese resultieren aus einer präzisen Architektur mit strukturell schwachen Baublöcken, deren Anordnung auf mehreren Hierarchieebenen erfolgt.^[2b] Das Zytoskelett steuert die Gestalt und strukturelle Integrität von Zellen über ein Wechselspiel zwischen komplizierten Proteinstrukturen und hierarchisch angeordneten Signalkaskaden.^[4] Die Nanostruktur der Knochen besteht aus mineralischen, in eine Collagenmatrix eingebetteten Kristallplättchen. Dies ergibt ein Material von hoher allgemeiner Zähig-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	129
2. Synthese	130
3. Anwendungen	137
4. Von der Biomimetik zum rationalen Design und Engineering nach Naturvorbild	146
5. Schlussfolgerungen und Ausblick	149

keit, die jene der mineralischen Einzelbestandteile um mehrere Größenordnungen übersteigt.^[6]

Die besonderen Eigenschaften solcher biologischer Materialien haben zu einem großen Interesse an der Nutzung hierarchisch strukturierter Nanomaterialien für Anwendungen geführt, die einen schnellen und effi-

zienten Transport durch poröse Gerüste mit großer spezifischer Oberfläche verlangen, z. B. Trennungen, Energiespeicherung, Katalyse und chemische Sensorik.^[7] Namentlich bei der Katalyse in elektrochemischen Systemen liegen die aktiven Zentren in den Mikro- und Mesoporen (Nanoporen), während die Makroporen eine leichte Diffusion der Spezies zu den und von den aktiven Zentren begünstigen.^[7,8] Das Vorhandensein unterschiedlicher Porengrößen führt weiterhin zu kurzen Elektronen- und Ionentransportpfaden sowie großen spezifischen Oberflächen und damit zur Steigerung der katalytischen Aktivität.^[7,8] Allerdings stellt das Design solcher poröser Materialien, mit in mehreren Größenskalen steuerbaren, geordneten Porengrößen und Strukturen, immer noch eine Herausforderung dar. Die meisten der heute ver-

[*] Dr. P. Trogadas, Prof. M.-O. Coppens
Department of Chemical Engineering and EPSRC Centre for Nature Inspired Engineering, University College London
Torrington Place, London, WC1E 7JE (Großbritannien)
E-Mail: p.trogadas@ucl.ac.uk
m.coppens@ucl.ac.uk

Prof. V. Ramani
Center for Electrochemical Science and Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering, Illinois Institute of Technology
Chicago, IL 60616 (USA)

Prof. P. Strasser
Laboratorium für elektrochemische Energie, Katalyse und Materialwissenschaften, Institut für Chemie, Technische Chemie, Technische Universität Berlin
Berlin, 10623 (Deutschland)

Prof. T. F. Fuller
School of Chemical & Biomolecular Engineering
Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, 30332-0100 (USA)

wendeten Synthesemethoden für hierarchische Materialien sind kompliziert und teuer.^[9]

In diesem Aufsatz diskutieren wir den gegenwärtigen Forschungsstand bei der Synthese von Materialien mit hierarchischer mesoporös-makroporöser Struktur sowie verschiedene elektrochemische Anwendungen derselben, z. B. in Batterien, photoelektrochemischen Zellen und Brennstoffzellen. Wir stellen hier erstmals eine neuartige, von der Natur inspirierte Methode für ein verbessertes Design solcher hierarchischer Materialien vor. Die Synthese neuer hierarchischer Materialien erfolgt derzeit häufig mit biomimetischen Verfahren anstatt von Methoden, die tatsächlich die Natur zum Vorbild haben. Das führt nicht zu optimalen Ergebnissen, weil der mimetische Ansatz darauf abzielt, isolierte Merkmale biologischer Strukturen zu imitieren und die tatsächlichen physikalischen Prozesse, die das System lenken, vernachlässigt werden. Die Entwicklung eines grundlegenden Verständnisses für die Zusammenhänge zwischen den begehrten Eigenschaften eines biologischen Systems und seiner hierarchischen Architektur ist essenziell und kann die Entwicklung von neuen, hocheffizienten katalytischen Nanomaterialien und elektrochemischen Systemen nach Naturvorbildern leiten.

2. Synthese

Man benutzt zahlreiche experimentelle Methoden, um elektrochemische Funktionen in hierarchischen porösen Materialien optimal miteinander zu verknüpfen. Zu den unten diskutierten Beispielen gehören der Einsatz von (Opfer-)Templaten, galvanische Austauschreaktionen und der Kirkendall-Effekt.

2.1. Templatmethoden

Templatverfahren zählen zu den gebräuchlichsten Herstellungsmethoden für porösere Materialien mit Poren im Nanometer- bis Mikrometerbereich. Nach den physikalischen und chemischen Merkmalen des verwendeten Templats unterscheidet man zwischen Weich-^[10] und Harttemplatverfahren.^[11,12]

Beim Weichtemplatverfahren werden typischerweise amphiphile organische Tenside oder Blockcopolymere als strukturdirektierende Agenzien eingesetzt. Mithilfe von anorganischen Vorstufen oder Nanopartikeln und durch Selbstorganisation erfolgt die Anordnung dieser Moleküle zu organisierten organisch-anorganischen Hybriden.^[13] Nach der Entfernung des Weichtemplats, meist durch Erhitzen, erhält man die geordneten mesoporösen anorganischen Materialien.

Beim Harttemplatverfahren haften anorganische Vorstufen auf der Templatoberfläche an, oder sie füllen die Hohlräume eines vorgeformten Harttemplats aus (mesoporöses Siliciumdioxid, mesoporöser Kohlenstoff oder Kolloidkugeln).^[13b] Die Templatentfernung erfolgt durch Ätzen mit

HF oder NaOH oder durch Wärmebehandlung an Luft.^[11b,14] Je nachdem, ob die Vorstufe auf eine Templatoberfläche aufgezogen oder in die Hohlräume eines Templats gefüllt wurde, entsteht eine Hohlstruktur oder eine Negativkopie des Templats.^[13b]

Das reaktive Harttemplatverfahren vereint in sich die Vorteile von Harttemplatverfahren und In-situ-Templatzersetzung.^[15] Das Templat wird aus Nanostrukturen eines festen Edukts hergestellt, dessen vollständiger Abbau unter strengerer Reaktionsbedingungen erfolgt. Diese Methode ist für Hochtemperaturtransformationen sehr sinnvoll, z. B. für die Synthese makroporöser $\text{Ti}_3\text{N}_4/\text{C}$ -Komposite (Abbildung 1).^[16] Die Verwendung graphitischer Kohlenstoffnitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) als reaktive Harttemplate ermöglicht die Direkt-synthese von $\text{Ti}_3\text{N}_4/\text{C}$, da die Kohlenstoffnitride bei ihrer

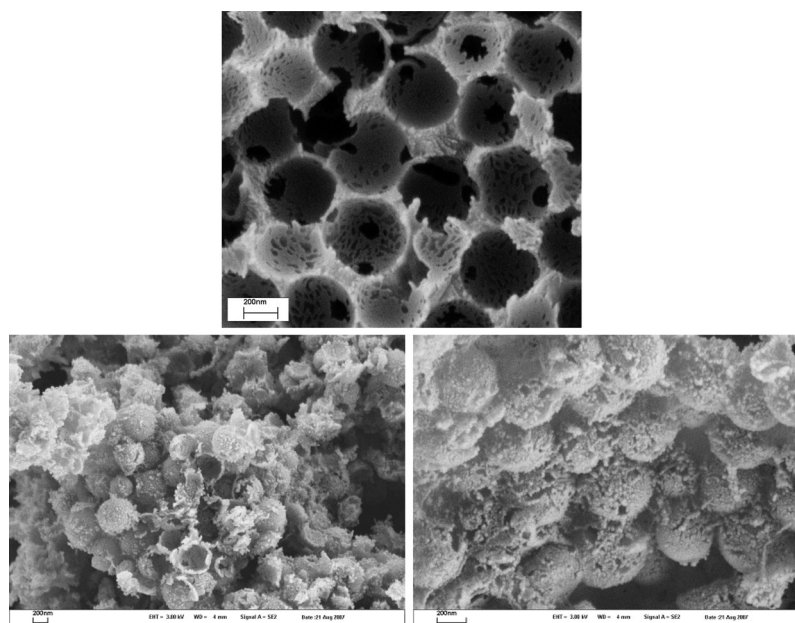


Abbildung 1. SEM-Bilder eines makroporösen Kohlenstoffnitrid-Templats mit 500 nm großen Poren (CN-500) (oben) und das erhaltene TiN-500 (unten).^[13a] Skalenbalken: 200 nm. Copyright 2008 American Chemical Society.

thermischen Zersetzung Stickstoff in der Form von Ammoniak abgeben^[15] und als Stickstoffquelle dienen können.^[15,17] Die spezifische Oberfläche makroporöser $\text{Ti}_3\text{N}_4/\text{C}$ -Komposite erhöht sich infolge dünnerer Porenwände und zusätzlicher Porosität zwischen den $\text{Ti}_3\text{N}_4/\text{C}$ -Hohlkugeln um das 5-fache.^[13a]

Templatverfahren mit Kolloidkristallen. Harttemplatverfahren bestehen im Templatieren mit Kolloidkristallen für die Synthese von dreidimensional geordneten makroporösen (3DOM) Nanomaterialien.^[18] Diese Methode beinhaltet drei einfache Schritte: 1) die Bildung eines Kolloidkristalls aus einheitlich großen Kugeln durch chemische Prozesse wie chemische Gasphasenabscheidung (CVD),^[19] Sol-Gel-Synthese,^[20] Polymerisation^[21] und elektrolytische Abscheidung;^[22] 2) die Zwischenplätze im Kristall werden mit einer flüssigen Vorstufe gefüllt, die verfestigen kann; und 3) nach

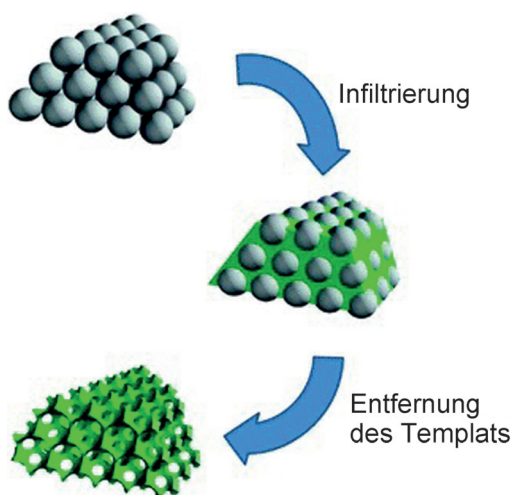


Abbildung 2. Schema des Kolloidkristall-Templatprozesses. Das Templat mit Opalstruktur wird mit dem Vorstufenmaterial getränkt. Nach Weiterverarbeitung und Templatentfernung entsteht die invertierte Struktur (3DOM).^[23] Copyright 2013 American Chemical Society.

Templatentfernung wird eine poröse Negativkopie erhalten (Abbildung 2).^[18] Zwar ist diese Methode einfach, doch ist eine Optimierung der Vorstufe/Templat-Wechselwirkungen sowie der chemischen Reaktionen erforderlich, damit die 3DOM-Struktur gesteuert und die spezifischen Ziele des Materialdesigns wie Porentopologie und Form der Mikroporosität erfüllt werden können.^[13b,18]

Der Durchmesser der geordneten Makroporen ist über den Durchmesser der Kugeln im Kolloidkristalltemplat steuerbar,^[13b] und der Durchmesser der Verbindungsfenster zwischen benachbarten Makroporen lässt sich über die Synthesebedingungen anpassen.^[24] Die wichtigsten Steuerparameter für die Größe der Eintrittspforte der Makroporen sind die Säurekonzentration und die Sinterbedingungen des Kolloidkristalltemplats.^[24] Die Erhöhung der Säurekonzentration bewirkt eine leichte Größenabnahme der Mesoporen (4.7 bis 3.6 nm) sowie eine allmähliche Vergrößerung der Eintrittspforte der Makroporen von 0 auf 200 nm (Abbildung 3).^[24] Ähnlich wirkt auch die Erhöhung der Sintertemperatur des polymeren Kolloidkristalltemplats (90 °C), die zu einer 150 nm weiten Eintrittspforte der Makroporen führt.^[24] Das erhaltene Material besitzt 3D geordnete Makroporen (1 µm) mit Eintrittspforten, deren Größe einstellbar ist, 2D hexagonal gepackte Mesoporen (4 nm), eine große Oberfläche (330 m² g⁻¹) und ein großes Porenvolumen (0.36 cm³ g⁻¹).^[24] Solche abstimmbaren Materialien mit einstellbarer Eintrittspfortengröße können für Anwendungen wie Wirkstofftransport und Nanofiltrierung interessant sein.

Die Ausrichtung der Mesoporen lässt sich durch eine Änderung der Lösungsmittelpolarität steuern. Für die Synthese von 3D-Silikatmaterialien wird ein Polystyrol-Templat mit einer Vorstufenlösung rotationsbeschichtet, die aus Triblockcopolymer Pluronic P123 sowie Tetramethylorthosilicat (TMOS) in Methanol und/oder Wasser besteht. Die gebildete SiO₂-Mesostruktur enthält hexagonal angeordnete Poren parallel zum Substrat (Abbildung 4a).^[25] Bei einer Erhöhung des Wasseranteils in der Vorstufenlösung werden, infolge der

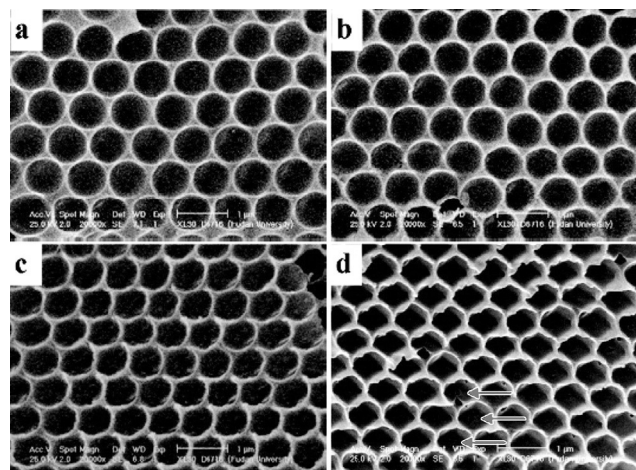


Abbildung 3. SEM-Bilder von hierarchisch geordneten mesoporös-makroporösen Siliciumdioxidproben unter Verwendung von a) 0.1, b) 0.3, c) 0.5 und d) 0.8 g einer 2 M HCl-Lösung.^[24] Skalenbalken: 1 µm. Copyright 2011 American Chemical Society.

erhöhten Affinität des Polyethylenoxid(PEO)-Blocks für die Wand, hexagonal angeordnete kugelförmige Poren erhalten (Abbildung 4b,c).^[25] Eine exakte Kontrolle über die Mikroporosität ist allerdings schwer erreichbar.^[13b]

2.2. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Gut geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien für die Anwendung als für Katalysatorträger, Elektrodenmaterialien und Template werden gewöhnlich mithilfe von Opfertemplaten erzeugt.^[26] Dabei wird mesoporöses Siliciumdioxid/Zeolith mit Kohlenstoff-Vorstufen infiltriert und anschließend bei hoher Temperatur karbonisiert, um das anorganische Template selektiv zu entfernen.^[26,27] Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) ermöglicht die Steuerung von Morphologie, Porengröße und Graphitierung der gut geordneten mesoporösen Kohlenstoffe und bewirkt somit eine bessere thermische Stabilität und elektrische Leitfähigkeit des Materials.^[26,28] Im allgemeinen beinhaltet die CVD chemische Reaktionen zwischen gasförmigen Edukten nach Aktivierung und die Bildung eines stabilen Feststoffs.^[29] Sie ist eine Kombination aus heterogenen und homogenen chemischen Gasphasenreaktionen in der Nähe einer erhitzten Oberfläche, bei der Pulver, Beläge oder Filme entstehen.^[29,30]

Ein Beispiel für das CVD-Nanocasting ist die Verwendung mesoporöser SBA-15-Siliciumdioxidstäbe (100–400 nm Durchmesser und 1–2 µm Länge) als Harttemplate für das Nanocasting graphitisches mesostrukturierter Kohlenstoff-Nanoröhren und Nanostäbe mit abstimmbarer Porengröße.^[28c] In Abhängigkeit von der Struktur des SBA-15-Templats kann eine Porengröße zwischen 2 und 4.5 nm im Kohlenstoffmaterial realisiert werden.^[28c] Die Porengröße des Siliciumdioxids bestimmt die Morphologie des mesoporösen Kohlenstoffs. Das CVD-Nanocasting mit SBA-15-Siliciumdioxidstäben, die bei niedriger Alterungstemperatur (40 und 70 °C) erzeugt worden sind, ergibt hohle mesoporöse Kohlenstoffstäbe, während man mit SBA-15-Stäben, die bei einer hohen

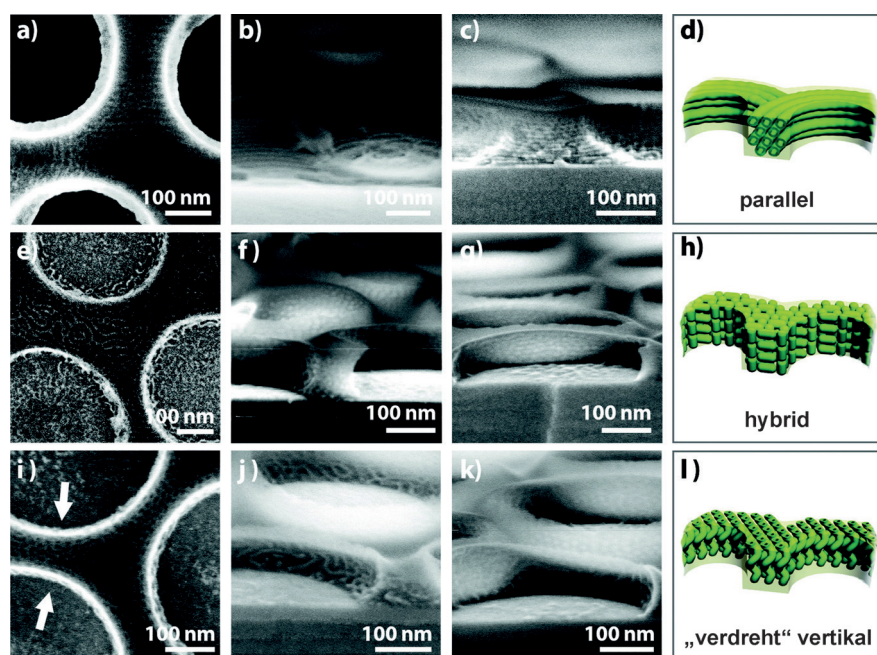


Abbildung 4. SEM-Bilder der strukturellen Mesoporensität von 3DOM-SiO₂: a–d) parallele Mesoporen, erhalten mit Methanol als Lösungsmittel, e–h) Übergangs-Mesophasen, erhalten mit Methanol/Wasser als Lösungsmittelgemisch, und i–l) mögliche vertikale Mesophasen und kugelförmige Mesoporen, erhalten in Wasser.^[25] Copyright 2012 American Chemical Society.

Kristallisationstemperatur (100 und 130 °C) synthetisiert worden sind, mesoporöse Kohlenstoffstäbe mit festem Kern erhält (Abbildung 5).^[28c]

Am Beginn des CVD-Prozesses steht die Kohlenstoffvorstufe im Kontakt mit der Oberfläche der SBA-15-Siliciumdioxidstäbe, bevor eine Diffusion ins Innere der Stäbe erfolgt. Bei SBA-15-Siliciumdioxidtemplaten mit kleinen Porendurchmessern kann die Kohlenstoffabscheidung auf der Oberfläche der Siliciumdioxidstäbe schnell zu einer Blockierung der Porenkanäle führen und die Diffusion der Kohlenstoffvorstufe in den Kern der Siliciumdioxidstäbe be-

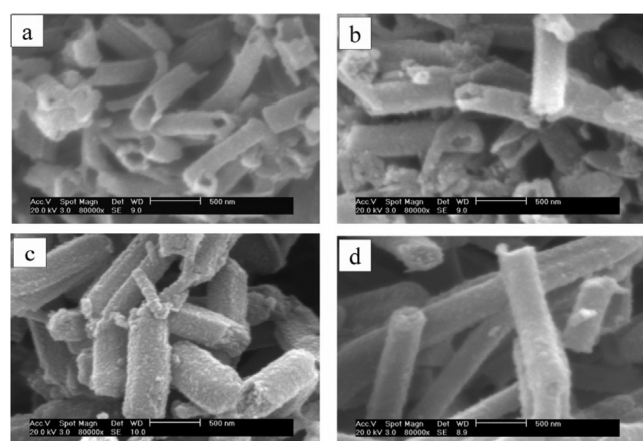


Abbildung 5. SEM-Bilder von graphitischen mesoporösen Kohlenstoffmaterialien, hergestellt mit verschiedenen mesoporösen SBA-15-Siliciumdioxidstäben als Templaten bei unterschiedlichen Alterungstemperaturen: a) 40 °C, b) 70 °C, c) 100 °C und d) 130 °C.^[28c] Skalenbalken: 500 nm. Copyright 2005 American Chemical Society.

hindern, sodass ein Kohlenstoff/Siliciumdioxid-Komposit mit einer kohlenstoffreichen, schlauchporenartigen Außenhülle und einem Kern aus reinem Siliciumdioxid entsteht (Abbildung 5 a,b).^[28c] Im Gegensatz dazu ermöglichen Template aus SBA-15-Siliciumdioxid mit großen Porendurchmessern das Vordringen von Acetonitril in den Kern der Siliciumdioxidstäbe, sodass gleichförmige Kohlenstoff/Siliciumdioxid-Komposite und somit Kohlenstoffstäbe mit festem Kern entstehen (Abbildung 5 c,d).^[28c]

2.3. Kirkendall-Effekt

Hohle Nanopartikel, deren Schallendicke und innere Hohlräume steuerbar sind, bilden eine wichtige Klasse nanoporöser Materialien. Die gängigste Synthesemethode für hohle Nanostrukturen ist das Templatverfahren.^[31] Durch Auftragen des betreffenden Materials auf die Oberfläche von Templatpartikeln und anschließende

Templatentfernung lassen sich viele Hohlpartikel leicht erzeugen.^[31a] Der große Nachteil dieser Methode ist, dass die so hergestellten Hohlpartikel über 200 nm groß sind. Die Nachbehandlung zur Templatentfernung macht dieses Syntheseverfahren außerdem kompliziert und erhöht die Wahrscheinlichkeit von Strukturdeformationen und Verunreinigungen.^[31a] Im Folgenden werden neue, auf dem Kirkendall-Effekt^[32] und der galvanischen Austauschreaktion beruhende Synthesestrategien diskutiert, mit denen diese Beschränkungen überwunden werden sollen.^[33]

Der aus der Metallurgie bekannte Kirkendall-Effekt ist das Phänomen^[34] einer durch unterschiedliche Interdiffusionsgeschwindigkeiten hervorgerufenen Hohlraumbildung an der Grenzfläche zweier Metalle.^[34a,35] In einem Nanopartikelsystem beinhaltet der Kirkendall-Effekt eine bevorzugte Elementdiffusion nach außen, die zu einem Nettomaterialfluss über die Kugelgrenzfläche und zur Ausbildung eines einzelnen zentralen Hohlraums führt.^[31a,32a,36] Fe-Fe₃O₄-Nanopartikel mit Kern-Schale-Hohlraumstrukturen treten als Intermediate z. B. bei der Synthese hohler Fe₃O₄-Nanopartikel auf.^[35] Solche hohlen Nanopartikel wurden durch die gesteuerte Oxidation amorpher Kern-Schale-Fe-Fe₃O₄ über die Zersetzung des Fe(CO)₅ bei hoher Temperatur in Lösung sowie die Oxidation der amorphen Fe-Nanopartikel an Luft und bei Raumtemperatur erzeugt.^[35] Eine Dispersion der Fe-Fe₃O₄-Nanopartikel in Hexan wird anschließend einem Gemisch aus 1-Octadecen und Trimethylamin-*N*-oxid (Me₃NO) zugegeben, und nachfolgende Kalzinierung bei hoher Temperatur erzeugt die hohlen Fe₃O₄-Nanopartikel.^[35]

Mit zunehmender Reaktionszeit und -temperatur erhält man eine Abfolge von Zwischenstrukturen, die das Wirken des Kirkendall-Effekts bestätigt.^[35] Bei höheren Reaktions-

temperaturen wird der Kern schneller aufgezehrt und der Hohlraum zwischen dem Fe und Fe_3O_4 wird signifikant größer. Eine 40 min lange Behandlung bei 210°C ließ den Kerndurchmesser auf 5 nm schrumpfen, und die Lücke zwischen Fe und Fe_3O_4 war anschließend 2.5 nm groß, während der Kern nach einer 80 min langen Behandlung bei 210°C fast vollständig aufgebraucht war.^[35] Die meisten Kerne waren nach einer zweistündigen Behandlung bei 210°C verschwunden und hinterließen kugelförmige Hohlräume im Zentrum des jeweiligen Nanopartikels (Abbildung 6).

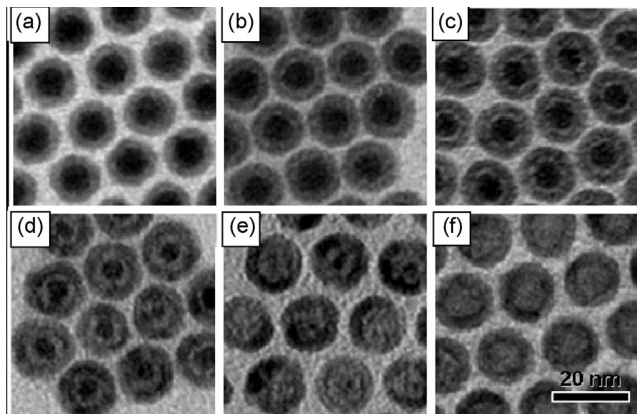


Abbildung 6. a–f) TEM-Bilder, die die Veränderung der Gestalt von Fe- Fe_3O_4 -Nanopartikeln mit Kern-Schale-Aufbau zeigen. a) Kirkendall-Effekt. Kern-Schale-Hohlraum-Intermediate nach einer Reaktionsdauer von 1 h (b) und 2 h bei 130°C (c) sowie nach 40 min (d) und 80 min bei 210°C (e). Hohle Fe_3O_4 -Nanopartikel nach 120 min Reaktionsdauer bei 210°C (f).^[35] Copyright 2007 Wiley.

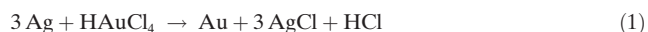
Der Kirkendall-Effekt kann auch für die Herstellung von hohlen 1D-Nanomaterialien ausgenutzt werden, z. B. für die Erzeugung von ZnAl_2O_4 durch eine Fest/Fest-Reaktion von $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -Kern-Schale-Nanodrähten.^[34a,37] Durch Volumendiffusion entstehen an der Grenzfläche zuerst kleine Hohlräume. Mit fortschreitender Diffusion erhöht sich die Anzahl der Hohlräume, die mit der inneren Oberfläche der Schale in Kontakt stehen, und schließlich dominiert die Oberflächendiffusion von Atomen des Kernmaterials über die Skelettbrücken. Diese Beobachtung legt nahe, dass Oberflächendiffusionsprozesse den Stofftransport beim Wachstum der inneren Poren dominieren, nachdem diese infolge des Kirkendall-Effekts entstanden sind.^[34a,38]

2.4. Galvanische Austauschreaktion

Die galvanische Austauschreaktion ist ein einfaches und vielseitiges Syntheseverfahren für hohle Metallnanopartikel.^[33b,39] Angetrieben wird diese Reaktion von der Differenz zwischen den elektrochemischen Potentialen zweier Metalle, wobei ein Metall als Kathode und das andere als Anode dient.^[39b,40] Ein gängiges Beispiel ist das Paar Zink(Zn)/Kupfer(Cu). Das Zn^{2+}/Zn -Reduktionspotential (-0.76 V gegen SHE) ist negativer als das Cu^{2+}/Cu -Potential (0.34 V

gegen SHE), woraus die Oxidation von Zn zu Zn^{2+} sowie die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu resultieren.^[39b,41]

Hohle Au-, Pt- und Pd-Metall-Nanowürfel werden durch galvanischen Austausch mit Ag, das als Opfertemplat für die Bildung von Metall-Nanostrukturen dient, erzeugt.^[33b,39a,b,d–g] Das AgCl/Ag -Standardreduktionspotential beträgt 0.22 V (gegen SHE) und ist niedriger als die Standardpotentiale $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ (0.99 V gegen SHE), $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}$ (0.59 V gegen SHE) und $\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}$ (0.76 V gegen SHE). Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Silbernanopartikeln und AuCl_4^- -Ionen in Lösung werden die Ag-Nanowürfel daher gemäß der folgenden Reaktion durch HAuCl_4 oxidiert:



Das erzeugte Au ist an die Oberfläche des Nanowürfels gebunden, wächst auf dem Würfel und nimmt dessen Morphologie an. Gleichzeitig wird das Ag im Inneren oxidiert, sodass eine Hohlstruktur entsteht.^[33b] Die morphologischen Veränderungen auf der Ag-Oberfläche in den einzelnen Stadien der galvanischen Austauschreaktion können mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) beobachtet werden. Reagiert ein Ag-Nanowürfel mit HAuCl_4 , so entsteht zuerst ein winziges Loch auf einer der sechs Würfelflächen, (Abbildung 7), sodass die Reaktion an einem hochenergetischen Platz beginnt.^[33b] Im Verlauf der galvanischen Austauschreaktion dient dieses Loch als Anode, an der das Ag oxidiert wird.^[33b] Die freigesetzten Elektronen migrieren zu den Kristallflächen des Würfels, wo sie vom AuCl_4^- aufgenommen werden. Man erhält epitaktisch auf den Nanowürfel aufgewachsene Au-Atome.^[33b]

Mit Ausgangslösungen, die Na_2PtCl_4 und Na_2PdCl_4 enthalten, können auf die gleiche Weise Pt- bzw. Pd-Nanoboxen hergestellt werden. Allerdings werden hier andere morphologische Änderungen beobachtet als beim Au/Ag-Paar. Die Struktur der Pt-Nanowürfel besteht infolge des Fehlens einer Fest-Fest-Interdiffusion zwischen Pt und Ag aus rauen Wänden (Abbildung S1, Hintergrundinformationen).^[33b] Im Gegensatz dazu gibt es im Pd/Ag-System eine Fest-Fest-Interdiffusion, obgleich hier die Porenbildung auf der Struktur wegen der Bildung einer Pd/Ag-Legierung blockiert ist.^[33b]

2.5. Selektive Auslaugung

Die Erzeugung hierarchischer Metalloxide kann durch die selektive Auslaugung einer Opferphase erfolgen.^[42] Für die Synthese von $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ -Metalloxiden^[42e] stellt man aus den Ni^{II} - und Zn^{II} -Nitraten in Lösung mit Harnstoff mittels Eindampfen und Verbrennung ein Komposit zweier unmischbaren Phasen (NiO und ZnO) her (Abbildung 8a,b). Verbrennung und anschließende Sinterung ergeben dann aus NiO - und ZnO -Partikeln bestehenden Monolithe (Abbildung 8c). Die ZnO -Partikel werden mithilfe von Alkalilauge entfernt, sodass makroporöses NiO entsteht (Abbildung 8d), das in H_2/Ar zu makroporösem Ni-Metall reduziert wird (Abbildung 8e). Bei der NiO -Reduktion wird außerdem ZnO aus

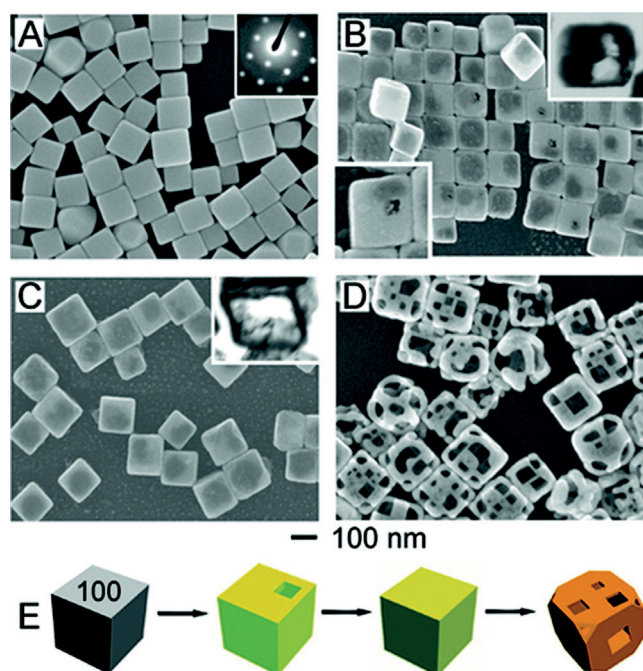


Abbildung 7. A) SEM-Bild von Ag-Nanowürfeln. B) SEM-Bild des Produkts nach der Zugabe von 0.30 mL einer 1 mM HAuCl_4 -Lösung zu 5 mL einer 0.8 mM Suspension mit Ag-Nanowürfeln; ein winziges Loch (unterer Einschub) ist auf der exponierten Fläche von durchschnittlich 1 unter 6 Nanowürfeln entstanden, und das TEM-Bild (oberer Einschub) eines Mikrotomschnittes zeigt die Aushöhlung im Frühstadium. C) SEM-Bild des Produkts nach der Zugabe von 0.50 mL einer HAuCl_4 -Lösung; das TEM-Bild (Einschub) eines Mikrotomschnittes zeigt das hohle Innere der Nanobox. D) SEM-Bild des Produkts nach der Zugabe von 2.25 mL einer HAuCl_4 -Lösung; es entstehen poröse Nanokäfige. E) Zusammenfassung der morphologischen Veränderungen.^[33b] Copyright 2008 American Chemical Society.

der Ni-Matrix entfernt, sodass sich eine Porosität des $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ ergibt (Abbildung 8e).^[42b, e, 43]

Hierarchisch poröses MnO wird durch die Reduktion von gesinterten Mn_3O_4 -Pellets erzeugt, und der damit einhergehende Volumenverlust führt zur Bildung von Mesoporen.^[44] Die Mesoporenbildung ist regenerativ, da die Mesoporensität durch Oxidation und Reduktion von Mn_3O_4 verschwindet bzw. entsteht. Die Oxidation des MnO -Endmaterials führt zum Schließen der Mesoporen ohne eine Änderung Makroporenmorphologie, während das Mesoporennetzwerk und die Porenkonnektivität bei der Reduktion von Mn_3O_4 zu MnO erhalten bleiben (Abbildung 9b,c).^[44c]

2.6. Aerogele und Porenbildner

Neue Studien beschäftigen sich mit der Synthese und Verwendung trägerloser hybrider Aerogele mit Metallnanopartikeln (z.B. Pd, Pt, Au und Ag) als Katalysatoren für Ethanol- und Sauerstoffreduktionsreaktionen.^[45] Diese neuartigen Materialien vereinen in sich die hochporöse Struktur von Aerogelen mit den katalytischen Eigenschaften der Metallnanopartikel. Ihre Herstellung erfolgt mit zwei unterschiedlichen Verfahren.^[45a-c]

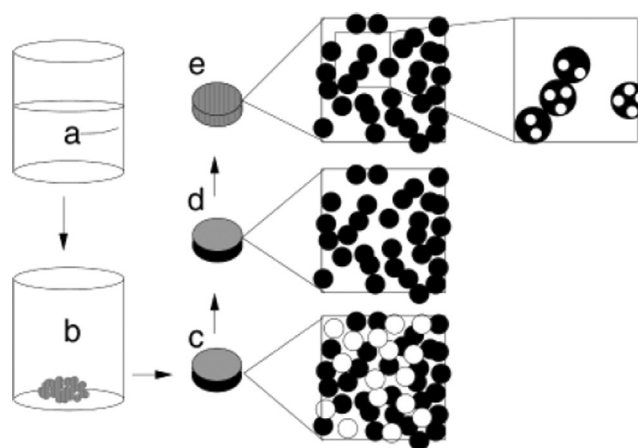


Abbildung 8. Schema für die Bildung makroporöser Materialien, beginnend mit der Herstellung eines untrennbaren Gemischs zweier Metalloxide durch Verbrennung. Ausgehend von Ni^{II} - sowie Zn^{II} -Nitrat in einer Lösung mit Harnstoff als Brennstoff „a“, ergibt die Verbrennungssynthese ein untrennbares Gemisch der Oxide „b“, dessen Sinterung den Monolithen „c“ erzeugt. Das ZnO wird mithilfe von Alkalilauge unter Bildung des makroporösen Oxids „d“ aus dem Monolithen entfernt. Die Reduktion von „d“ sollte makroporöses Ni-Metall „e“ ergeben, aber eine genaue Untersuchung zeigt, dass bei der Reduktion zusätzlich auch ZnO aus „d“ entfernt wird, sodass Porosität auf einer weiteren Ebene entsteht.^[42e] Copyright 2002 American Chemical Society.

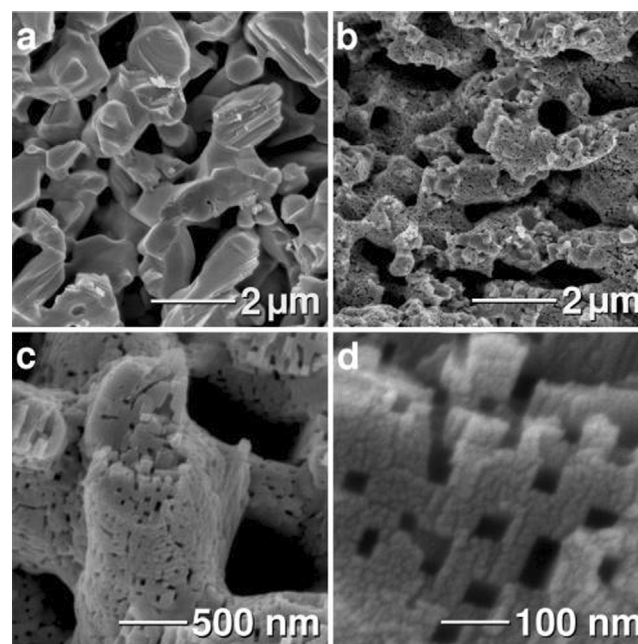


Abbildung 9. a) SEM-Bilder eines Mn_3O_4 -Pellets, durch dessen Herstellungsbedingungen Porosität induziert wurde. b) Bei der Reduktion des Mn_3O_4 -Monolithen zu MnO bleibt die Makroporosität erhalten, und in den Makroporenwänden werden große Mesoporen induziert, die in (c) bei höherer Auflösung klar zu sehen sind. d) Die Mesoporen haben einen quadratischen Querschnitt sowie eine Kantenlänge von 50 nm.^[44c] Copyright 2006 American Chemical Society.

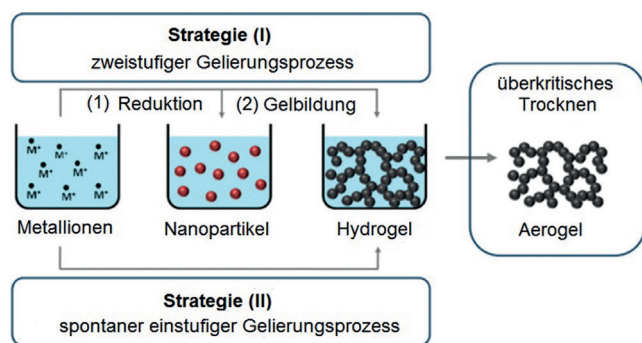


Abbildung 10. Synthese hybrider Metall-Aerogele durch die Gelierung vorgeformter Nanopartikel (Strategie I) oder spontane Gelierung (Strategie II).^[45a] Copyright 2015 Wiley.

Die erste Methode (Abbildung 10, Strategie I) besteht in der Bildung von Metall-Nanopartikeln durch die Reduktion einer metallischen Vorstufe (z. B. HAuCl_4 , AgNO_3 , H_2PtCl_6 oder PdCl_2) und die anschließende Gelierung dieser Metallnanopartikel. Bei der zweiten Methode (Abbildung 10, Strategie II) entstehen die Hydrogele spontan durch eine In-situ-Reduktion von Edelmetallvorstufen mit Natriumborhydrid (NaBH_4) in einem Einzelschritt (ohne vorherige Bildung von Metall-Nanopartikeln).^[45a] Der letzte Schritt ist die überkritische Trocknung des Hydrogels, nach der das hybride Metall-Aerogel vorliegt. Die Sol-Gel-Methode für die Synthese von Metallkomposit-Aerogelen ist jedoch kompliziert, teuer und toxisch.

Die alternative Ausnutzung von (aus einer chemischen Reaktion in der Flüssigphase stammenden) Gasblasen als Porenbildner für die Synthese hohler Nanopartikel ist eine neue, einfache und effektive Methode, mit der sich der Eintrag von Verunreinigungen, z. B. Tensiden, vermeiden lässt.^[1,46] Die Gasblasen generieren viele Gas/flüssig-Grenzflächen innerhalb der kontinuierlichen Festphase und wirken als Keimbildungs- und Agglomerierungszentren für Nanokristalle.^[46] Der Prozess der Keimbildung und Agglomeration ist thermodynamisch bevorzugt. Die an der Grenzfläche Gasblase/Flüssigkeit auf die Lösungsmittelmoleküle einwirkenden Kräfte sind asymmetrisch, und zur Stabilisierung werden die Nanokristalle benötigt. Gleichzeitig muss die hohe Oberflächenspannung der Nanokristalle abgebaut werden, um einen stabilen Zustand zu erreichen. Die Nanokristalle wandern infolgedessen zur Grenzfläche Gasblasen/Flüssigkeit. Bei hinreichender Konzentration können sie unter Ausbildung hohler Mikrokugeln miteinander wechselwirken, wobei die Gasblasen als Porenbildner wirken.^[46]

Mit dieser Methode wurden hohle ZnSe-Mikrokugeln erzeugt.^[1] Nach der Keimbildung lagern sich ZnSe-Monomere zu Nanokristallen zusammen (Abbildung 11a), und diese aggregieren auf der Oberfläche von N_2 -Mikroblasen, gebildet durch die Reaktion von Salzen mit ZnO_2^{2-} - und SeO_3^{2-} -Ionen sowie Hydrazin (N_2H_4) (Abbildung 11b), und es entstehen hohle ZnSe-Mikrokugeln (Abbildung 11c).^[1]

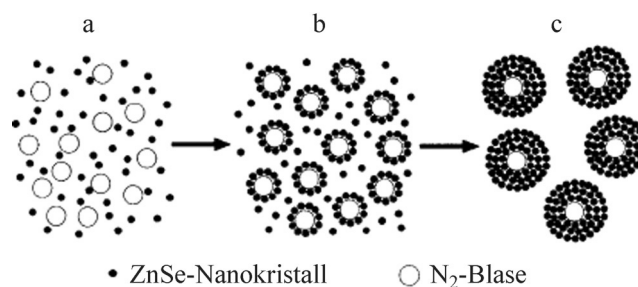


Abbildung 11. Bildungsmechanismus für ZnSe-Mikrokugeln mithilfe von Gasblasen.^[1] Copyright 2003 Wiley.

2.7. Synthesemethoden: Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den vergangenen zwei Jahrzehnten das Hauptziel der Forschung über nanoporöse Materialien in der Entwicklung von Methoden zur genauen Strukturkontrolle in unterschiedlichen Größenskalen (Makro-, Meso- und Nanobereich) bestand.^[47] Am gängigsten ist die Verwendung von Templaten, welche die Größe und Gestalt der hierarchischen Endstruktur vorgeben. Das Harttemplatverfahren ist trotz seiner Komplexität und hoher Kosten bislang die vorherrschende Synthesemethode. Wir glauben, dass die Entwicklung neuer und vielseitiger Synthesemethoden auf der Basis von Porenbildnern und Aerogelen (Gasblasen, Komposit-Aerogele mit Metalloxiden usw.) eine leichte, umweltfreundliche und kostengünstigere Route mit einfach abstimmbaren hierarchischen Strukturen liefern und zu Durchbrüchen in der Forschung führen wird. In der Tabelle 1 werden die Vor- und Nachteile verschiedener Herstellungsmethoden für hierarchische Nanostrukturen zusammengefasst. Eine analoge Aufstellung verwendeten Chal et al.^[48] für die Bewertung von Synthesestrategien für Zeolithe mit Mesoporen. Die einzelnen Synthesemethoden wurden hinsichtlich ihrer Herstellungskosten, des Gesundheits- und Umweltschutzes sowie ihrer Sicherheit (HSE), des Syntheseverfahrens, der Produktionsausbeute, der vorbestimmten Mesoporosität und der angenommenen Wahrscheinlichkeit für einen Durchbruch bei der künftigen Entwicklung bewertet.

Harttemplate wie Polystyrolkugeln, kolloidales Siliciumdioxid und Metalloxide werden ausgiebig verwendet, um hierarchische Strukturen mit einer sehr genau definierten Gestalt zu erzeugen.^[49] Für die Synthese hierarchischer Strukturen ist diese Methode wegen der möglichen Strukturkontrolle in unterschiedlichen Größenskalen, der einfachen Synthese und der Verfügbarkeit handelsüblicher Template bestens geeignet. Die für die Templatentfernung notwendige Nachbehandlung ist allerdings ein erheblicher Nachteil, macht den Syntheseprozess komplizierter und erhöht die Wahrscheinlichkeit von Strukturdeformationen sowie Verunreinigungen.^[50] Chemisches Ätzen oder Kalzinierung bei hoher Temperatur, die man dafür häufig einsetzt, führen zum Partikelwachstum im gebildeten Oxid, das die Porenarchitektur des Feststoffs und die vernetzte Porosität des Materials zerstört.^[47,51]

Tabelle 1: Übersicht über die Vor- und Nachteile verschiedener Synthesemethoden für hierarchische Nanopartikel.

	Herstellungsmethode	Herstellungskosten	HSE-Probleme ^[a]	Syntheseprozess	Ausbeute	Vorbestimmte mesoporöse Architektur	Durchbruch erwartet
destruktiv	Galvanische Austauschreaktion	niedrig	nein (nichttoxisch)	einfach	hoch	ja	nein
	Kirkendall-Effekt	niedrig	nein (nichttoxisch)	einfach	hoch	ja	nein
konstruktiv	Aerogele & Porenbildner	mittel (Aerogele) niedrig (Gasblasen)	ja (Aerogele) nein (Gasblasen)	einfach	hoch	nein	ja
	Harttemplatverfahren	hoch	ja	schwierig	niedrig	ja	nein

[a] HSE: Gesundheit, Sicherheit, Umwelt (health, safety, environment).

Man hat versucht, diese Probleme mit einfacheren Syntheseverfahren zu entschärfen. Templatverfahren mit weichen (flüssigen oder gasförmigen) Templaten wie Tensidmizellen, Emulsionströpfchen und Gasblasen haben hier die meiste Beachtung erfahren, und in den vergangenen Jahrzehnten wurden signifikante Fortschritte erreicht.^[46f,49,52] Die Tatsache, dass die Emulsionströpfchen flüssig sind, erlaubt eine schnelle und effiziente Entfernung dieser Flüssigtemplate durch Verdampfung oder Auflösen in gängigen Lösungsmitteln wie Ethanol.^[53] Aufgrund ihrer hohen Deformierbarkeit tolerieren die Emulsionströpfchen außerdem eine stärkere Schrumpfung, was die Gefahr von Strukturdeformationen (Reißen) bei der Nachbehandlung durch Trocknung oder Kalzinierung vermindert.^[46f] Trotz dieser vorteilhaften Aspekte ist die Kontrolle der Gestalt, Größe und Einheitlichkeit der synthetisierten hierarchischen Materialien bei Weichtemplatverfahren schwieriger als bei Harttemplatverfahren, da viele Parameter wie pH-Wert, Reaktionsbedingungen, Lösungsmittel und Ionenstärke einen Einfluss haben.^[46f,49]

In der Synthese hierarchischer Materialien werden neben polymeren und anorganischen Nichtmetalltemplaten auch Metalltemplate verwendet. Metalltemplate spielen eine Doppelrolle als Reaktionspartner in der Synthese sowie als Templat, das die Architektur der Nanostruktur bestimmt, speziell die Hohlräume und die Wandstärke der hohlen Nanopartikel. Der Synthese von Hohlkugeln mithilfe von Metalltemplaten liegen zwei Bildungsmechanismen, der Kirkendall-Effekt und der galvanische Austausch, zugrunde.^[35,36f,54]

Die galvanische Austauschreaktion führt zu einem leichten, qualitativ hochwertigen und reproduzierbaren Herstellungsverfahren für hohle Nanopartikel ohne notwendige Nachbehandlung.^[54a] Galvanischer Austausch findet spontan statt, wenn die Atome eines Metalls mit den Ionen eines zweiten Metalls, das ein höheres elektrochemisches Potential hat, in der Flüssigphase reagieren. Die Atome des ersten Metalls werden oxidiert und gehen in Lösung, während die Ionen des zweiten Metalls reduziert und auf der Oberfläche des ersten Metalls abgeschieden werden.^[55] Die Reaktionen laufen bei mittleren Temperaturen in Wasser ab, und Rea-

genzien benötigt man, abgesehen vom Ausgangstemplat, nur in sehr geringem Umfang.^[55] Trotz seiner Einfachheit eignet sich der galvanische Austausch für die Erzeugung diverser Nanostrukturen mit kontrollierbarer Zusammensetzung und Porosität, z.B. hohler Legierungs-Nanopartikel mit abstimmbaren optischen Eigenschaften.^[32a,33b,54a,e,k,55] Da die galvanische Austauschreaktion selbst jedoch das Auflösen der Templatstrukturen bei gleichzeitiger Abscheidung auf der Templatoberfläche beinhaltet, ist eine genaue Steuerung der Leistendicke in der finalen Nanostruktur schwierig.^[54e,56] Diese Methode ist außerdem für Verunreinigungen durch Tenside anfällig, die zur selektiven Reaktion auf spezifischen Kristallflächen und zur Segregation der Legierungskomponenten führen.^[55]

Der Kirkendall-Effekt kann für die Synthese hohler und tubulärer Nanostrukturen genutzt werden.^[32a,54e] Ihm liegt ein durch Leerstellen vermittelter Mechanismus zugrunde, der auf einem wechselseitigen Diffusionsprozess über die Grenzfläche zwischen zwei Metallen mit unterschiedlichen Diffusionskonstanten beruht, wobei der ungleiche Materialfluss durch Leerstellendiffusion kompensiert wird.^[32a,36n,49,54e] Das ist eine einfache, kostengünstige und schnelle Eintopfsynthesemethode mit nahezu 100 % Selektivität.^[32a] Ein besseres Verständnis des Mechanismus des Kirkendall-Effekts beim Anionenaustausch oder beim Anionenteilaustausch/Kationenteilaustausch wird aber benötigt. Anionen diffundieren aufgrund ihrer Größe langsamer als Kationen, sodass eine längere Reaktionsdauer und eine höhere Kalzinierungstemperatur erforderlich sind.^[54a] Die langsame Reaktionskinetik, die eine bessere Morphologiekontrolle ermöglicht, kann für die Kontrolle über die Reaktionsintermediate von Vorteil sein, sodass heterostrukturierte oder hybride Nanopartikel mit einstellbarer Struktur und einstellbaren Eigenschaften erhalten werden können.^[54a,57]

Somit sind Templatmethoden für die Synthese hierarchischer Strukturen sehr effektiv und vielseitig, aber hohe Kosten und langwierige Syntheseverfahren stehen ihrer Anwendung im größeren Maßstab entgegen. Ideal wäre eine templatfreie einstufige Methode für die Synthese hierarchischer Strukturen unterschiedlicher Größen. Die Ostwald-Reifung wurde jüngst als eine effektive templatfreie Methode

ins Spiel gebracht. Sie verbindet die Vorteile der Hart- und Weichtemplatverfahren und vermeidet gleichzeitig deren Nachteile.^[54k] Mit ihr wurden gleichförmige Meso- und Nanostrukturen kontrollierter Größe erzeugt.^[49,54k,58] Weitere Untersuchungen zur gründlichen Aufklärung des Bildungsmechanismus dieser hierarchischen Materialien sind allerdings notwendig.

3. Anwendungen

3.1. Lithium-Ionen-Batterien

Hierarchische 3DOM-Kohlenstoffmaterialien werden hauptsächlich als aktive Elektroden in Lithiumbatterien eingesetzt. Sie zeichnen sich durch eine große spezifische Oberfläche, eine hohe effektive ionische Leitfähigkeit des Elektrolyts innerhalb der 3DOM-Matrix sowie eine vernetzte Wandstruktur aus, welche für Li-Ionen einen durchgängigen Pfad zur porösen Oberfläche bietet und eine gute elektrische Leitfähigkeit ermöglicht.^[9a,26a,59]

Hergestellt werden 3DOM-Kohlenstoffmaterialien mit der in Abschnitt 2.1^[26a] beschriebenen Kolloidkristall-Templatmethode. Als Ausgangstemplat dienen Polymethylmethacrylat (PMMA)-Kolloidkristalle (433 nm), die mit einer Tensidlösung aus Silicat/Poly(oxyethylen) getränkt werden. Die Entfernung des PMMA durch Kalzinierung ergibt 3DOM/m-SiO₂-Monolithe, deren Makroporen einen Durchmesser von 300 nm haben und deren Porenfenster 100 nm groß sind (Abbildung 12 A–D).^[26a] 3DOM/m-SiO₂ dient als Harttemplat für die Herstellung von Kohlenstoffkopien, 3DOM/m-C, mittels Gasphasenpolymerisation, Karbonisierung sowie anschließendes Ätzen mit Fluorwasserstoffsäure zur Entfernung von Siliciumdioxid. Durch CVD mit Acetonitril als Vorstufe wird danach mit Stickstoff dotiertes Graphit ins 3DOM/m-C eingebaut, und es entsteht als Endprodukt ein Nanokomposit aus 3DOM/m, amorphem Kohlenstoff und graphitischem Kohlenstoff (3DOM/mC/C).^[26a] Die Abscheidungsdauer beeinflusst das Wachstum der Makroporenwände, deren Durchmesser nach 2 h CVD 58 nm beträgt und 90 nm nach einer Abscheidungsdauer von 5 h (Abbildung 12 E,F).^[26a] Durch die zusätzlich anwesende graphitische Phase erhöhen sich die elektronische Leitfähigkeit des porösen Kohlenstoffs und die Kapazität von Lithium bei hohem Ladestrom und hohen Entladegeschwindigkeiten (Abbildung S2, Hintergrundinformationen). Dies lässt darauf schließen, dass sich hierarchische Porosität dazu nutzen lässt, die Eigenschaften des Materials zu verändern.^[26a]

PMMA-Templates werden häufig für die Herstellung von porösem Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄) verwendet. Zwar ist nichtporöses LiFePO₄ wegen seiner hohen Kapazität (170 mAh g⁻¹), geringen Kosten und geringen Toxizität^[60] ein häufig verwendetes Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien, doch begrenzt die niedrige intrinsische Leitfähigkeit von LiFePO₄^[60a,c,61] seine Anwendung bei hoher Leistung.^[60–62] Um dieses Problem zu umgehen und den Ladungstransport sowie die Leistung zu erhöhen, verwendet man poröses LiFePO₄ (Abbildung 13), sodass sich die verfügbare Grenzfläche vergrößert und die Diffusionslänge der

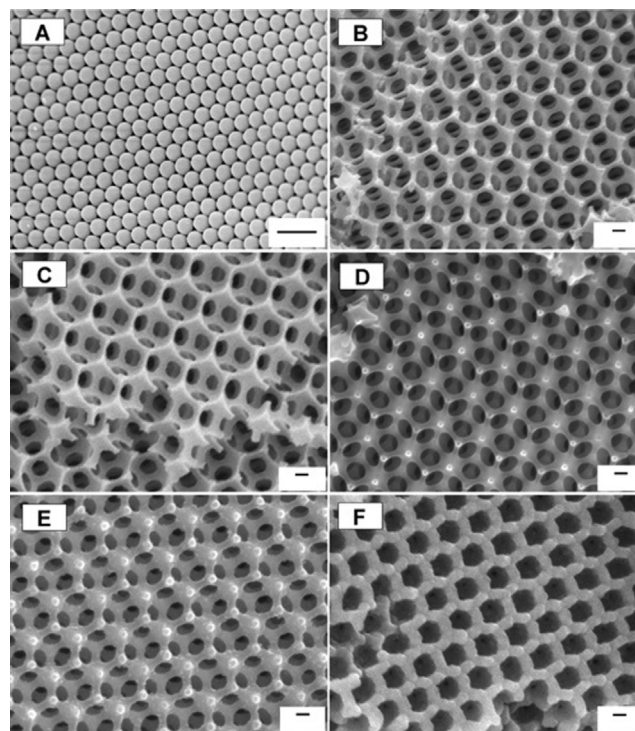


Abbildung 12. SEM-Bilder aus unterschiedlichen Prozessstadien des 3DOM-Kohlenstoffs: A) PMMA-Kolloidkristalltemplat (Skalenbalken: 1 µm); B) 3DOM/m-SiO₂-Monolith aus der Synthese mit PMMA als Templat (Skalenbalken: 100 nm); C) 3DOM/m-Al-SiO₂-Monolith, erhalten durch die Imprägnierung des 3DOM/m-SiO₂-Monolithen mit Aluminium (Skalenbalken: 100 nm); D) 3DOM/mC nach Einführung des Polymers, Carbonisierung und Siliciumdioxidentfernung mit HF (Skalenbalken: 100 nm); E) Kohlenstoff/Kohlenstoff-Nanokomposite-2 h und F) Kohlenstoff/Kohlenstoff-Nanokomposite-5 h Kohlenstoff/Graphit-Komposit-Monolith nach einer CVD-Reaktionsdauer von 2 bzw. 5 h (Skalenbalken: 100 nm).^[26a] Copyright 2006 American Chemical Society.

Lithiumionen verringert.^[60a,b,63] Das mit PMMA-Templaten (270 nm) hergestellte LiFePO₄ bietet zum Beispiel eine große Oberfläche und einen verbesserten Zugang zum aktiven LiFePO₄, wodurch sich eine Entladungskapazität von 160 mAh g⁻¹ ergibt.^[60b] Es wurde eine über 50 Zyklen stabile Entladungskapazität des mesoporös-makroporösen LiFePO₄ festgestellt, die 115 mAh g⁻¹ und 93 mAh g⁻¹ bei Entladungszeiten von 75 min bzw. 150 min betrug. Das bestätigt die hohe Stabilität dieses Materials bei Zyklen mit hohen Entladegeschwindigkeiten (Abbildung S3, Hintergrundinformationen).^[60b]

Allerdings sind die mit PMMA-Templaten erzeugten porösen LiFePO₄-Materialien nicht kugelförmig, was ihre Packungsdichte und Leistung begrenzt.^[63] Die optimale LiFePO₄-Struktur ist eine 3D-nanoporöse Kugel, die eine hohe Leistung ohne eine Beeinträchtigung der Dichte ergibt. Mittels Spraypyrolyse können 3D-nanoporöse, kugelförmige Nanomaterialien mit gut vernetzten Poren erzeugt werden, die dem Elektrolyten einen vollständigen Zugang zum inneren Teil der LiFePO₄-Kugel erlauben (Abbildung 14).^[63] Die LiFePO₄/C-Kugeln bestehen aus vernetzten, hierarchisch organisierten Poren, welche dreidimensionale elektronische

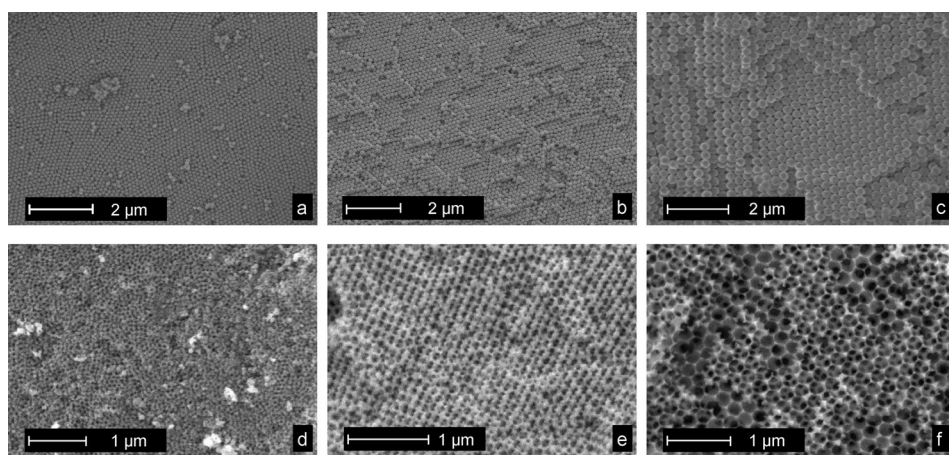


Abbildung 13. SEM-Bilder von Kolloidkristalltemplaten (oben) und mit den Templaten erzeugte LiFePO₄-Proben nach Kalzinierung bei 500°C (unten), hergestellt mit PMMA-Kügelchen mit einem Durchmesser von a,d) 100, b,e) 140 bzw. c,f) 270 nm.^[60b] Copyright 2009 American Chemical Society.

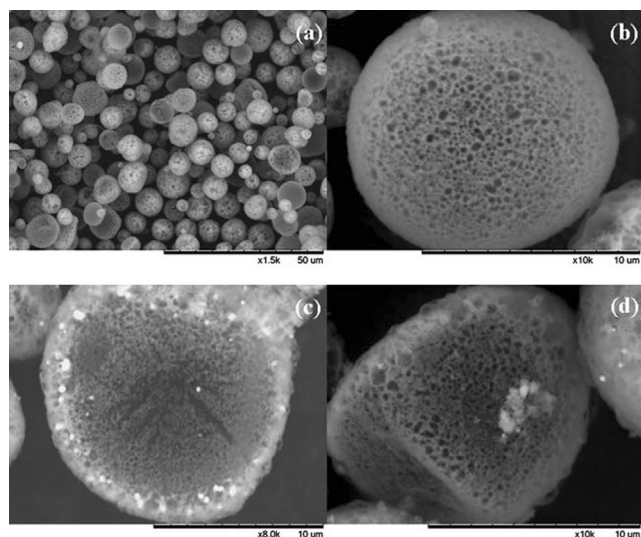


Abbildung 14. SEM-Bilder von a) 3D nanoporösen LiFePO₄/C-Kugeln; b) die Oberfläche einer einzelnen Kugel; c,d) Kugelquerschnitte, die die vernetzten Poren zeigen.^[63] Skalenbalken: a) 50 μm, b–d) 10 μm. Copyright 20011 Royal Society of Chemistry.

und ionische Pfade öffnen und die Diffusion von Lithiumionen in der flüssigen sowie die Elektronmigration in der festen Phase ermöglichen.^[63]

Bei niedrigen Raten (20 mA g⁻¹) liegt die Kapazität von 3D-LiFePO₄/C bei 165 mAh g⁻¹ – nahe am theoretischen Wert von 170 mAh g⁻¹ –, mit 100 % Stabilität über 100 Zyklen (Abbildung S4a, Hintergrundinformationen). Bei hohen Raten (1700 mA g⁻¹) betragen die Zyklenstabilität über 100 Zyklen 98 % und die durchschnittliche Coulomb-Effizienz 99 %, sodass dieses Material für Hochleistungsanwendungen geeignet scheint.^[63] Weiterhin zeigt LiFePO₄/C eine außerordentliche Ratenfähigkeit und erreicht spezifische Kapazitäten von 123 mAh g⁻¹ und 106 mAh g⁻¹ bei 10C bzw. 20C (Abbildung S4b, Hintergrundinformationen).^[63]

Ein anderes, wegen seiner hohen theoretischen Kapazität (150 mAh g⁻¹) häufig verwendetes Metalloxid, ist Lithiummanganoxid (LiMn₂O₄), das eine ähnliche Kapazität wie handelsübliches LiCoO₂ besitzt.^[64] 3DOM-LiMn₂O₄ wird mit der Kolloid-Templatmethode erzeugt,^[65] und seine geordneten Hohlkugeln bestehen aus {1,1,1}- und {1,0,0}-Flächen mit 355 nm großen Makroporen bei einer Wandstärke von 8–12 nm und einer spezifischen Oberfläche von 24 m² g⁻¹ (Abbildung S5, Hintergrundinformationen). Die Kapazität stabilisiert sich bei 90 % des Anfangswertes, was eine gute Zy-

klenstabilität des Materials anzeigt, während die Ursprungskapazität des Materials bei niedrigen Raten vollständig zurückgewonnen wird.^[65]

Neben den bereits erwähnten hierarchischen porösen Materialien werden in Lithiumbatterien noch andere geordnete makroporös-mesoporöse Metalloxide verwendet, z. B. SnO₂,^[66] V₂O₅,^[67] Co₃O₄,^[68] NiO,^[69] TiO₂,^[70] LiCoO₂^[71] und LiNiO₂.^[72]

Der Einsatz hierarchisch geordneter nanoporöser Metalloxide als Kathodenmaterial in Lithiumbatterien erhöht die Ratenleistung der Batterien, weil gut vernetzte Wandstrukturen durchgängige elektrische Pfade bieten, was die Leitfähigkeit dieser Materialien erhöht.

3.2. Photokatalyse

Hierarchische Materialien werden auch für die Photokatalyse verwendet. Diese beinhaltet eine Absorption von Photonen durch ein Molekül oder Substrat, die hochreaktive angeregte Elektronenzustände erzeugt.^[73] Photoinduzierte molekulare Reaktionen finden auf der Katalysatoroberfläche statt^[73b] und können, abhängig vom Ort, an dem die Anregung erfolgt, in katalysierte sowie sensibilisierte Photoreaktionen eingeteilt werden.^[73] Bei einer katalysierten Photoreaktion findet die anfängliche Photoanregung in einem adsorbierten Molekül statt, das mit dem Katalysatorsubstrat im Grundzustand wechselwirkt. Bei einer sensibilisierten Photoreaktion erfolgt die anfängliche Photoanregung im Katalysatorsubstrat, das die Elektronen an ein Molekül im Grundzustand überträgt.^[73]

Der Anfangsanregung folgt ein Elektronentransfer aus dem Valenz- in das Leitungsband, sofern die Energie der Photonen größer ist als die der Bandlücke des Halbleiters.^[73,74] Wird ein Elektron ins Leitungsband gehoben, so entsteht im Valenzband ein Loch (h⁺).^[74a,e] Mit den an die Oberfläche migrierten angeregten Elektronen wird ein photokatalytischer Zyklus begonnen [Gl. (2)] (Abbil-

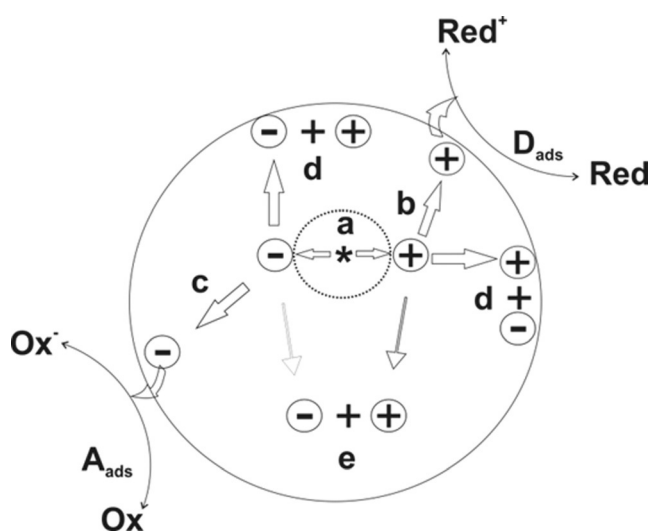


Abbildung 15. Die Hauptprozesse auf einem Halbleiterpartikel: a) Elektron-Loch-Bildung; b) Oxidation des Donors (D); c) Reduktion des Akzeptors (A); d,e) Elektron-Loch-Rekombination an der Oberfläche bzw. im Volumen.

dung 15),^[73–74] während die anderen Elektronen mit Löchern unter Wärmeentstehung rekombinieren.



Die durch einen Halbleiter sensibilisierte Reaktion [Gl. (2)] (wobei E_g die Bandlücke des Halbleiters ist und A sowie D den Akzeptor bzw. Donor darstellen) kann einer Photokatalyse (negative Änderung der freien Enthalpie) oder Photosynthese (positive Änderung der freien Enthalpie) entsprechen.^[64,75]

Die meisten Photokatalysatoren sind Halbleiter. Die relativ hohe Ladungsträgerstabilität und -mobilität in diesen Materialien ermöglicht den Elektronentransport an die Oberfläche.^[73,74,76] Von allen Metalloxidhalbleitern wird Titandioxid (TiO_2) gegenwärtig als das für Umweltsanwendungen am besten geeignete Photokatalysatormaterial betrachtet, weil es, bei geringen Kosten, eine hohe chemische und Photostabilität sowie starke Oxidationskraft besitzt.^[77]

TiO_2 ist aufgrund weniger Sauerstoff-Leerstellen auf seiner Oberfläche, die durch die Anwesenheit von Ti^{3+} -Zentren kompensiert werden, ein n-Halbleiter.^[73a] Das TiO_2 -Leitungsband besteht aus den 3d-Orbitalen der Ti^{4+} -Kationen, und das Valenzband resultiert aus der Überlappung der 2p-Orbitale des Sauerstoffs.^[74b] Die Photonen-effizienz des TiO_2 wird von der Kristallitgröße oder anwesenden Dotiermitteln beeinflusst,^[78] und TiO_2 ist ein ideales photokatalytisches Material, da bereits geringe Mengen des Photokatalysators für eine hohe Photonen-effizienz ausreichen.^[73a]

Ungewöhnlich für einen Halbleiter ist, dass die elektronische Struktur des TiO_2 gleichzeitig sowohl die Oxidation von Wasser (1.2 eV gegen NHE) als auch die Reduktion von Protonen (0 eV gegen NHE) erlaubt.^[73b,74a,d,79] OH^- -Gruppen auf der Oberfläche reagieren mit Löchern im Valenzband unter Bildung von Hydroxylradikalen (OH^\bullet), die auch die Hauptintermediate in den Photooxidationsreaktionen mit TiO_2 sind.^[73b,74]

Die Anatas- und die Rutilmodifikation des TiO_2 werden als Photokatalysatoren verwendet, und für die meisten Photoreaktionen hat Anatas die stärkere photokatalytische Aktivität.^[73b,74,80] Die überlegene Photoaktivität dieses Materials gegenüber dem Rutil wird mit einem höheren Fermi-Niveau, einem geringeren Adsorptionsvermögen gegenüber Sauerstoff sowie einer höheren Konzentration von Hydroxygruppen auf der Oberfläche erklärt.^[80,81] Da Rutilkristalle größer sind als Anataskristalle, hat Rutil eine kleinere spezifische Oberfläche und demzufolge eine geringere Photoaktivität bezogen auf die geometrische Fläche.^[73a] Aus einem Anatas/Rutil-Gemisch bestehende Photokatalysatoren sind ebenfalls möglich, und der handelsübliche Degussa-P25-Photokatalysator für den Abbau organischer Schadstoffe ist aktiver als jede der beiden TiO_2 -Modifikationen einzeln.^[81a,82] Dieses Verhalten wird mit einer effizienteren Elektron-Loch-Trennung erklärt, die aus der Ausbildung von n-p-Übergängen infolge des Kontakts zwischen Kristallen der beiden Phasen resultiert.^[81a,b,82a]

Aufgrund der hohen katalytischen Aktivität der TiO_2 -Anataphase gehören mesoporös-makroporöses TiO_2 sowie mesoporöses TiO_2 mit geordneten Poren zu den besten Kandidaten für die Photokatalyse.^[64,78b,f,83] Hierarchisches mesoporös-makroporöses TiO_2 mit einer Anataphase zeichnet sich durch eine große spezifische Oberfläche aus, weshalb viele aktive Adsorptionsplätze und viele Zentren für die photokatalytische Reaktion verfügbar sind.^[83e] Außerdem wirken die makroporösen Kanäle als Transferpfade für Licht, die den Photonenfluss zur inneren Oberfläche des mesoporösen TiO_2 ermöglichen,^[83a,84] den Stofftransport und die Effizienz der Lichtausnutzung erhöhen und das mesoporös-makroporöse TiO_2 in einen effizienten Lichtsammelverwandeln.^[83d]

Die Photoaktivität von mesoporös-makroporösem TiO_2 wird allerdings durch die Kalzinierungstemperatur beeinflusst.^[83d] Die hierarchische TiO_2 -Struktur ist bei 350 °C stabil und ist ein makroskopisches Netzwerk, das aus homogenen Makroporen (2–4 μm) besteht. Die makroskopischen Kanäle sind parallel zueinander sowie senkrecht zur Oberflächentangente der Partikel ausgerichtet (Abbildung 16a,b).^[85] Bei höheren Kalzinierungstemperaturen (500 °C) wird die mesoporöse TiO_2 -Struktur teilweise zerstört, und die Größe der Makroporen sinkt auf 1–2 μm (Abbildung 16c,d).^[83d,86] Weitere Kalzinierung oberhalb von 600 °C zerstört die mesoporös-makroporöse Struktur (Abbildung 16e,f). Die Aktivität von mesoporös-makroporösem TiO_2 bei der Photodegradation von Ethylen in der Gasphase ist untersucht worden. Der bei 350 °C kalzinierter TiO_2 -Photokatalysator hat eine 60 % höhere Photoaktivität als handelsübliches P25- TiO_2 ,^[83d] und weiteres Aufheizen über 600 °C senkt die Photoaktivität dramatisch.^[83d]

Eine weiteres hierarchisches TiO_2 -Material ist ein mesoporöser TiO_2 -Film mit geordneten Poren, der mit seinen einstellbaren Poren sowie großen Oberfläche eine ideale Wirtmatrix für den Einbau von Metallnanopartikeln abgibt.^[78b,f,g,83f–h,87] Die geringe Größe der Mesoporen (Nanometerbereich) erschwert jedoch eine effektive Diffusion organischer Moleküle durch die Poren, weil ein großer Anteil der internen Oberfläche nicht zur Verfügung steht.^[77] Zur

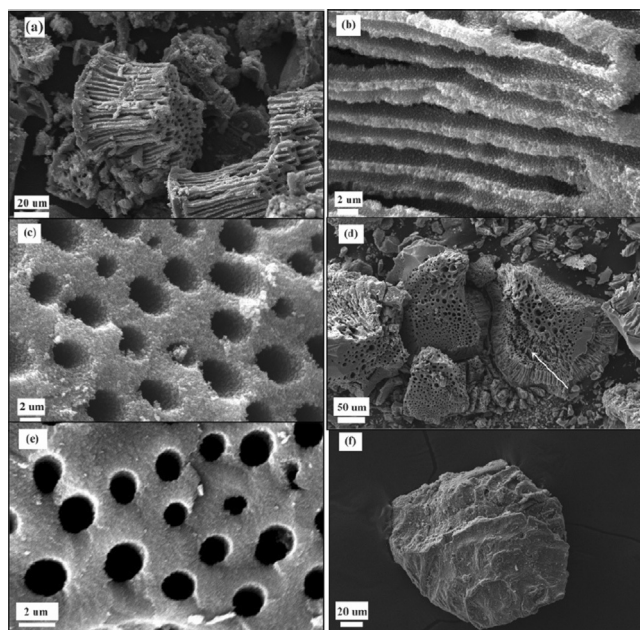


Abbildung 16. SEM-Bilder monolithischer TiO_2 -Partikel, die bei 350 °C (a,b,c), 500 °C (d,e) und 650 °C (f) kalzinieren wurden sind.^[83d] Copyright 2005 American Chemical Society.

Lösung dieses Problem wurde innerhalb des mesoporösen Films eine hierarchisch-poröse Struktur mit großen Porenkanälen erzeugt. Diese ermöglichte eine höhere Diffusivität der Reaktionspartner und Reaktionsprodukte innerhalb des Films sowie eine bessere Ausnutzung der inneren Oberfläche.^[67b,88] Eine unabhängige Kontrolle der Porosität in allen Größenbereichen mit dem Ziel, Oberflächenverluste zu vermeiden, ist immer noch eine Herausforderung, und weil quantitative Informationen in den betreffenden Studien größtenteils fehlen, ist ein wirklich rationales Design nicht möglich.^[88a,89]

Es wurden Komposite hergestellt, die aus hierarchisch geordneten mesoporös-makroporösen TiO_2 -Filmen über Graphen mit 2D-hexagonalen Mesostrukturen und gut vernetzten Makroporen bestehen.^[77] Dieser Aufbau führt zu einem besseren Stofftransport durch den TiO_2 -Film und reduziert die Länge der Mesoporenkanäle, er steigert die zugängliche Oberfläche des Dünnsfilms und letztlich die photokatalytische Aktivität des Materials.^[77] Außerdem wird Graphen in die TiO_2 -Struktur eingebaut, um die Ladungsrekombination im Film zu unterdrücken. Das führt zu einer 11-fach höheren Photoaktivität des Graphen/ TiO_2 -Filmkomposits im Vergleich zu reinen mesoporösen TiO_2 -Filmen.^[77]

SEM- und TEM-Aufnahmen von makroporös-mesoporösen TiO_2 -Filmen zeigen die Ausbildung hexagonaler Makroporen (200 nm) (Abbildung 17a,b). Jede Makroporenwand enthält kleinere Mesoporen (3 nm) mit hexagonalen sowie Streifenmustern (Abbildung 17g,h), was die Mesoposität des Materials bestätigt.^[77]

Wegen ihrer stark vernetzten Porosität, uniformen Größe und großen Oberfläche verwendet man in der Photokatalyse auch 3D-makroporöse Materialien sowie TiO_2 mit inverser Opalstruktur.^[83j-m,r] Die Synthese inverser Opalstrukturen für

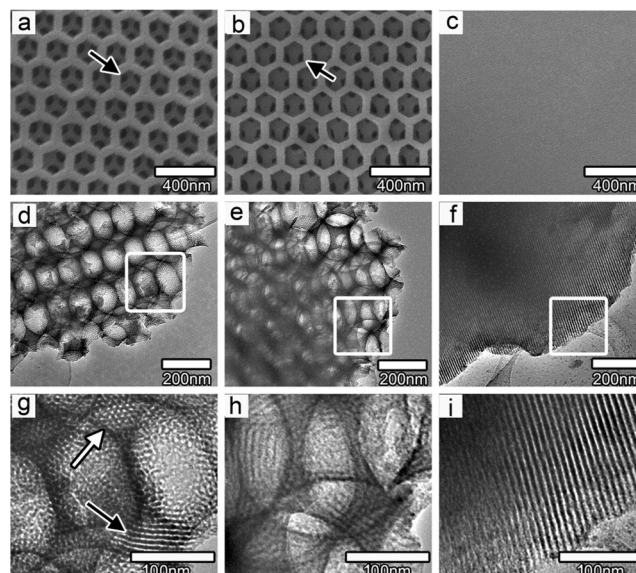


Abbildung 17. SEM/TEM-Bilder von makroporös-mesoporösen TiO_2 -Filmen ohne (a,d,g) und mit (b,e,h) Graphen und ein rein mesoporöser TiO_2 -Film (c,f,i). Die schwarzen Pfeile in (a,b) zeigen auf die vernetzten Kanäle zwischen den Makroporen des Films, während die weißen und schwarzen Pfeile in (g) auf die Mesoporen in den makroporösen Wänden zeigen.^[77] Copyright 2010 American Chemical Society.

den sichtbaren Bereich^[20c,90] erfolgt meist mit dem Kolloidkristall-Templatverfahren und die Synthese von photonischen Silicium- und Germaniumkristallen für den Infrarotbereich meist durch CVD.^[20c,90b,91] Beim Kolloidkristall-Templatverfahren wird eine Vorstufe in die Hohlräume des Templates abgeschieden und dann selektiv entfernt, sodass eine inverse poröse Struktur entsteht.^[20c,90b] An Luft hydrolysiert die TiO_2 -Vorstufe allerdings,^[20c] was zur anisotropen Verteilung des TiO_2 innerhalb der Opalstruktur sowie zur Ausbildung von Oberflächenheterogenitäten führt, die das optische Ansprechverhalten des TiO_2 herabsetzen.^[91a,92]

Eine Abhilfe ist das Tränken der Templathohlräume mit einer hydrophoben, luft- und feuchtigkeitsstabilen TiO_2 -Vorstufe.^[91a] Nach Kalzinierung wurden planare inverse TiO_2 -Opalstrukturen mit ebenen Oberflächen erhalten, jedoch ließ sich die Ausbildung von Übersichten nicht vollständig vermeiden.^[91a,92a] Dieses Problem wird bei der Sandwich-Vakuum-Methode vermieden,^[83j] mit der man binäre inverse Opalstrukturen des TiO_2 ohne Übersichten erzeugen kann. Kurz gesagt wird im Vakuum eine feuchtigkeitsstabile TiO_2 -Vorstufe in die Hohlräume des Templates (binäre Polystyrol-Kolloidkristalle) gefüllt und die Probe zur Templatentfernung anschließend bei 500 °C kalzinieren. Man erzeugt auf diese Weise eine binäre inverse Opalstruktur des TiO_2 ohne Übersichten in großen Domänen (Abbildung 18).^[83j] Das 3DOM- TiO_2 hat eine signifikant höhere photokatalytische Aktivität als reine TiO_2 -Nanopartikel (50 %ige schnellere Zersetzung von Benzoesäure), die aus seiner großen spezifischen Oberfläche ($57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ gegenüber $39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für reines TiO_2) sowie aus der 3DOM-Struktur resultiert, die eine bessere Adsorption der Benzoesäure auf der TiO_2 -Oberfläche ermöglicht.^[83j]

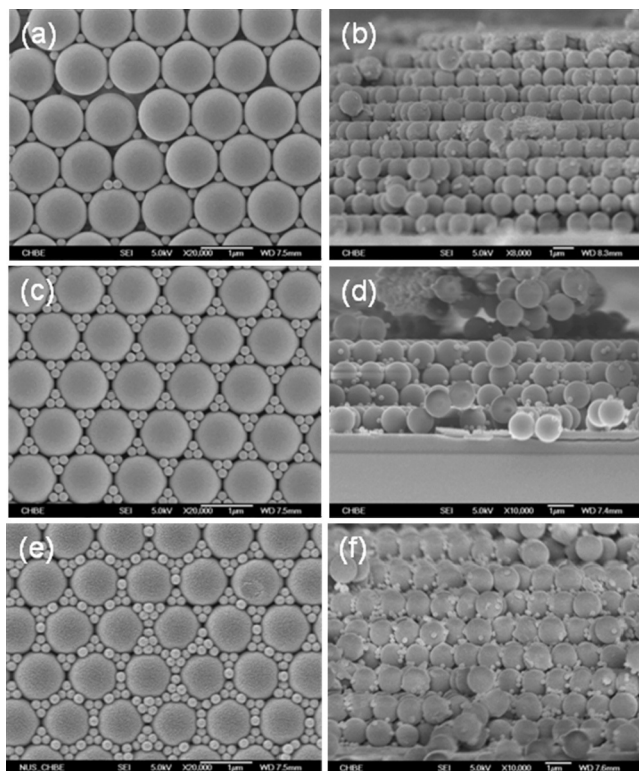


Abbildung 18. Aufsicht und Querschnitt von binärem TiO_2 -Material mit inverser Opalstruktur, hergestellt mit einer Sandwich-Vakuum-Methode. Die Zahlenverhältnisse zwischen kleinen und großen Mikrokugeln sind 2 (a–c), 4 (d–f) und 8 (g–i).^[83] Skalenbalken: 1 μm . Copyright 2011 American Chemical Society.

Schließlich können mesoporös-makroporöse TiO_2 -Photokatalysatoren mithilfe von hierarchisch strukturierten Materialien hergestellt werden, die in der Natur vorkommen. Hierarchisch poröse Strukturen wie Blätter sind hocheffiziente Lichtsammler. Solche natürliche Materialien dienen deshalb als Biotemplate für die Synthese von Materialien mit erhöhter Photoaktivität. Diese werden auch als biogene Materialien bezeichnet, da ihre Herstellung mit lebenden Organismen als Biotemplaten erfolgt, deren hierarchische Struktur reproduziert werden soll.^[64,75b,86,87,93]

Seetang ist eine Wasserpflanze, die mittels der Chromatophoren in ihrer Epidermis die Absorption von Sonnenlicht maximieren kann.^[93] Ihre poröse Struktur verstärkt die Lichtstreuung und erhöht die Umwandlung von Solarenergie.^[93] Die stärkere Photoaktivität von Iod-dotiertem TiO_2 wird der reinen Anatasephase sowie dem kleinen mittleren Durchmesser zugeschrieben,^[94] welcher eine schnelle Diffusion photogenerierter Ladungsträger aus dem inneren Bereich an die Katalysatoroberfläche begünstigt.^[94]

Die photokatalytische Aktivität von biogenem TiO_2 für den Abbau von Methylenblau unter Anregung mit Sonnenlicht ist gemessen worden. Mit biogenem TiO_2 war die mittlere Zersetzungsgeschwindigkeit doppelt so groß wie mit stickstoffdotiertem TiO_2 , was andeutet, dass hierarchische Strukturen die Photoaktivität des Katalysators erhöhen.^[93]

Insgesamt ist TiO_2 durch seine hohe Photoaktivität und chemische Stabilität einer der besten Photokatalysato-

ren.^[93,95] Eine hierarchisch poröse Struktur erhöht die photokatalytische Aktivität des Materials über verstärkten Stofftransport durch die Poren und über die größere zugängliche Oberfläche. TiO_2 kann aber nur im ultraviolettem (UV) Licht bei Energien oberhalb von 3.2 eV aktiviert werden.^[95] Da die ultraviolette Strahlung nur einen geringen Anteil (ca. 5 %) am Sonnenspektrum hat,^[96] arbeitet man an der Entwicklung modifizierter TiO_2 -Photokatalysatoren mit hoher Photoaktivität im Bereich des sichtbaren Lichts. Die Zusammensetzung des TiO_2 -Materials kann modifiziert werden, indem man Ti durch andere Metallionen ersetzt^[97] oder das TiO_2 mit nichtmetallischen Elementen (z. B. Kohlenstoff^[77,78c,g,98] Schwefel,^[77,92c,95,98,99] Stickstoff^[75,77,92c,93,95,98,99b,100]) oder Halbleitern (SiO_2 , ZrO_2) dotiert.^[73b,74a,d,83a,101] Neben den Photokatalysatoren auf TiO_2 -Basis könnten Erdalkalititanat-Materialien sowie hierarchisch strukturierte Photokatalysatoren anderer Verbindungen (WO_3 , CeO_2 , In_2O_3 und In_2S_3) Verwendung finden.^[75b,102]

3.3. Brennstoffzellen

3.3.1. Pt-Nanostrukturen

Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEFCs) sind umweltfreundliche Systeme zur elektrochemischen Energieumwandlung für Anwendungen in der Verkehrstechnik, stationären Energieerzeugung, mobilen Elektronik und im Militärwesen. Man verwendet dafür hauptsächlich Pt-Katalysatoren. Auf der Katalysatoroberfläche aus Pt oder einer Pt-Legierung laufen elektrochemische Reaktionen (Wasserstoffoxidation (HOR), Alkoholorxidation (AOR) und Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR)) ab.^[103] Die Kinetik und Korrosionsbeständigkeit des Pt sowie seine Toleranz gegen CO-Vergiftung müssen jedoch wesentlich verbessert werden, damit die PEFCs zu einer bezüglich ihrer Kosten konkurrenzfähigen Technik werden. Erreicht werden kann dies durch die Kombination von hohlem Pt mit einer Pt-Legierungen in einem Elektrokatalysator. Materialien dieser Art besitzen eine größere spezifische Oberfläche und Effizienz als reines Pt^[83c,104] sowie eine höhere katalytische Aktivität als monometallisches Pt.^[105] Ein anderes für den Automobilbereich relevantes Problem ist die Korrosion des Trägermaterials von Elektrokatalysatoren.^[106] Hier kann die Synthese und Verwendung korrosionsbeständiger Metalloxidträger und entsprechender Elektrokatalysatoren Abhilfe schaffen.^[107]

Durch galvanische Austauschreaktion hergestellte reine hohle Pt-Nanopartikel zeigten eine signifikant höhere Aktivität für die ORR- und MOR-Reaktionen als reines Pt.^[104d,108] Der ausgeprägte Aktivitätsunterschied resultiert direkt aus der zugänglichen Oberfläche. Während bei Pt-Nanopartikeln nur die äußere Oberfläche für die Reaktion genutzt wird, stehen bei hohlen Pt-Nanopartikeln innere sowie äußere Oberfläche für die katalytische Reaktion zur Verfügung, was der ungefähren Verdoppelung der verfügbaren Oberfläche entspricht.^[104d,109] Außerdem ist die erhöhte Pt-Aktivität nach zahlreichen Potentialzyklen (10000 Zyklen zwischen 0.65 und 1.05 V gegen RHE bei 50 mV s^{-1}) stabil,^[36n] es wurden keine ECA- und ORR/MOR-Verluste registriert. Die Aktivität nach 100 h Lebensdauer war für hohle Pt-Nanopartikel

sechsmal so hoch wie für Pt-Nanopartikel ($0.6 \text{ mA } \mu\text{g}^{-1}$ bzw. $0.1 \text{ mA } \mu\text{g}^{-1}$).^[36n]

Außer hohlen Pt-Nanopartikeln werden auch hohle Pt-Legierungen (PtM, M = Au, Ag, Co, Ni, Ru, Pd, Cu) als Elektrokatalysatoren in PEFCs eingesetzt und zeigen eine bessere Aktivität und Stabilität als reines Pt.^[105b–v,110] Die gängigste Synthesemethode für solche hohlen Nanopartikel ist die galvanische Austauschreaktion. Wie in Abschnitt 1.4 beschrieben, ermöglicht diese über die Gestalt des Opfer-templates sowie das Verhältnis Tensid/Reduktionsmittel eine Kontrolle über Größe und Gestalt des Produkts.^[39f,110b,1]

Himbeerförmige hierarchische Au/Pt-Hohlkugeln (RHAHS) zeigen ein höheres Peakpotential bei der Sauerstoffreduktion als reine Au-Nanopartikel^[111] (0.46 V im Vergleich zu 0.1 V gegen Ag/AgCl) und vermitteln die 4-Elektronen-Reduktion von Wasser. Ihre Aktivität bei 0.595 und 0.465 V (gegen SHE) war achtmal bzw. viermal so groß wie die von Pt/C (Abbildung 19).^[103a] Hohle Pt/Au-Kugeln wurden auch in direkten Ameisensäure-Brennstoffzellen verwendet, die infolge von Ensembleeffekten eine erhöhte katalytische Aktivität und Toleranz gegenüber CO-Vergiftung aufwiesen.^[105a,112]

Hohle $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ -Nanokugeln haben eine größere katalytische Aktivität in der Methanoloxidation als handelsübliche Pt/C- und feste PtNi-Nanopartikel.^[36n,110g,113] Chronoamperometrische Messungen bei konstantem Potential (0.45 V gegen SCE) zeigen eine hohe Aktivität von hohlen PtNi-Nanokugeln für die MOR. Ihre Oxidationsstromdichte liegt signifikant über jener von Pt/C (200 mA mg^{-1} bzw. 50 mA mg^{-1}), was der großen Oberfläche der Hohlstruktur und der veränderten elektronischen Struktur des Pt infolge des Vorhandenseins von Ni geschuldet ist.^[113a] Ni^0 besetzt das Pt-Gitter, und die Metallkörner sind mit amorphen Ni-Hydroxiden wie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und NiOOH vermischt.^[113a] Durch die Anwesenheit dieser Ni-Oxide und die elektronische Wirkung des Ni auf das Pt ist mehr Pt^0 und weniger Pt^{IV} vorhanden, und PtNi hat eine höhere katalytische Aktivität.^[113a] Außerdem können Ni-Hydroxide OH-Spezies anbieten, um das Intermediat CO, welches auf den Pt-Oberfläche stark adsorbiert wird, zu entfernen, die aktiven Pt-Zentren für die Adsorption von Methanol zu regenerieren^[114] und somit die katalytische Aktivität der Nanokugeln zu verbessern.

3.3.2. Nanostrukturen auf der Basis anderer Edelmetalle

Hohle Legierungen aus anderen Edelmetallen als Pt werden hauptsächlich für die elektrochemische Oxidation von Ameisensäure verwendet.^[115] Insbesondere Pd-Katalysatoren besitzen eine höhere Aktivität für die Oxidation von Ameisensäure als Katalysatoren auf Pt-Basis.^[115,116] Kleine Pd-Partikel ($9\text{--}11 \text{ nm}$) zeigen die höchste Verschiebung der Bindungsenergien und die größte Absenkung des Valenzbandzentrums relativ zum Fermi-Niveau. Daraus folgt eine geringere Bindungsstärke des Adsorbens^[117] und eine höhere Reaktivität gegenüber Ameisensäure.^[116] Das niedrig liegende Zentrum ihres d-Bandes erlaubt kleinen Pd-Nanopartikeln, weniger stark an das COOH-Intermediat zu binden als größere Pd-Nanopartikel, woraus eine geringere Oberflächenbedeckung mit $(\text{COOH})_{\text{ads}}$ folgt [Gln. (4) und (5)].^[116]

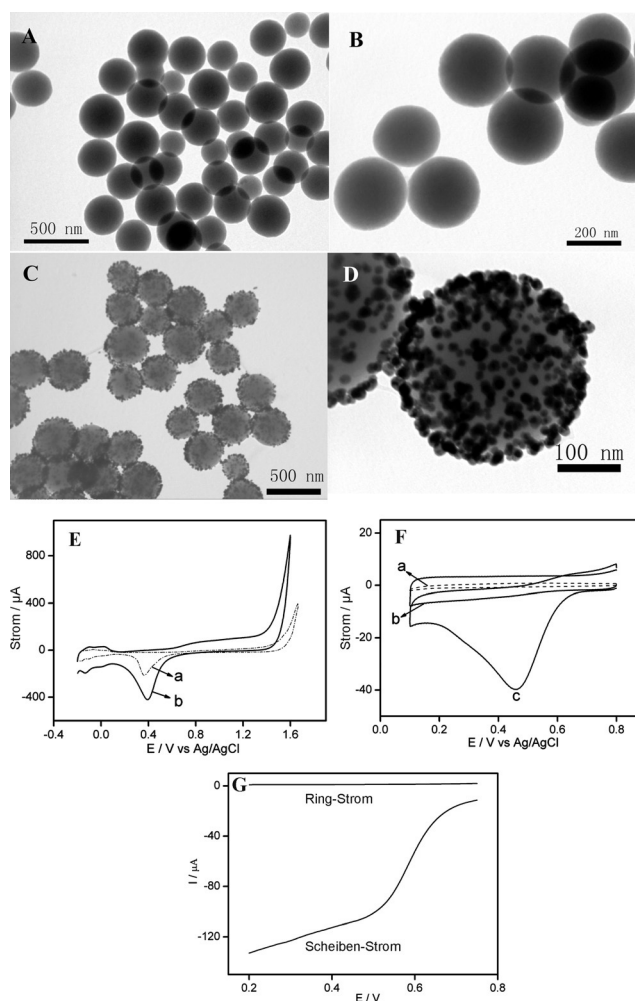
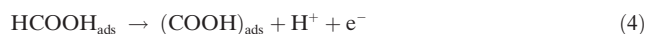


Abbildung 19. A,B) TEM-Bilder von Kugeln der TiO_2 -Vorstufe bei unterschiedlichen Vergrößerungen. C,D) TEM-Bilder hybrider TiO_2 -(Vorstufenkugel)/Au-Kugeln bei unterschiedlichen Vergrößerungen. E) CVs von mit CPB (Kurve a) und mit RHAHS (Kurve b) modifizierten GC-Elektroden (5 mm) in einer mit N_2 begasten $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. F) CVs der O_2 -Reduktion auf einer mit RHAHS modifizierten Goldelektrode (Kurven b und c) und auf einer nackten Goldelektrode (Kurve a) in einer luftgesättigten (Kurven a und c) und N_2 -gesättigten (Kurve b) $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. G) Strom-Potential-Kurven für die Reduktion von O_2 auf einer rotierenden Pt-Ring-GC(5 mm)-Scheibenelektrode mit auf der Scheibenelektrode in Gegenwart von Luft adsorbiertem RHAHS (experimentelle Bedingungen: 1 V konstantes Ringpotential, 500 rpm Rotationsgeschwindigkeit, 50 mVs^{-1} Scanrate, $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung).^[103a] Copyright 2009 American Chemical Society.

Damit kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [Gl. (5)] vermieden und eine schnellere HCOOH -Zersetzung zu CO_2 erreicht werden [Gl. (3)].^[116]



Um eine noch bessere katalytische Pd-Aktivität zu erreichen, verwendet man Pd-M-Legierungen ($\text{M} = \text{Au}, \text{Rh}, \text{Cu}$,

Ag) mit einer hohlen Kern-Schale-Struktur und einer großen Oberfläche sowie einer modulierten elektronischen Struktur.^[110s, 118]

Zum Beispiel zeigen hohle Pd/Au-Nanokugeln eine höhere Aktivität für die Ameisensäureoxidation als reine Pd- und Au-Nanopartikel, was auf ein verbessertes Oberfläche/Volumen-Verhältnis zurückzuführen ist.^[118c] Die himbeerartige Oberfläche der Au-Nanokugeln enthält unregelmäßige Pd-Körner, die das Oberfläche/Volumen-Verhältnis und die Oberflächenaktivität des Pd/Au-Katalysators erhöhen.^[118c] Ähnliche Ergebnisse gibt es auch für hohle Pd/Cu- und Pd/Ag-Nanokugeln.^[118a, 119] Hohle Pd/Ag-Nanoröhren bestehen aus einer einzelnen Kristallschicht mit {1,1,1}-Ag- und {1,1,1}-Pd-Ebenen und sechszähliger Rotationssymmetrie. Sie zeigen eine gegenüber reinem Pd doppelt so hohe katalytische Aktivität und haben eine hohe Toleranz gegen eine CO-Vergiftung, die die Verschiebung des Onsetpotentials für die Ameisensäureoxidation zu positiveren Werten anzeigt.^[118b]

3.3.3. Hierarchische Katalysatorträger

Der Katalysatorträger hat großen Einfluss auf die Aktivität und Stabilität eines Elektrokatalysators.^[120] Carbon Black (Vulcan XC-72) ist aufgrund seiner großen Oberfläche, hohen elektrischen Leitfähigkeit und porösen Struktur das gebräuchlichste Trägermaterial für Brennstoffzellen.^[120b] Kohlenstoff ist allerdings gegenüber der korrosiven Umgebung von PEMFCs empfindlich, was die Oxidation des Kohlenstoffträgers, die Ablösung und Agglomeration der Pt-Nanopartikel und schließlich Verluste bei Brennstoffzellenleistung und ECA zur Folge hat.^[120b] Kohlenstoff wird bei den hohen Überpotentialen, die an der Kathode (Brennstoff-Luft-Transienten beim Starten und Stoppen des Kraftfahrzeugs) und an der Anode (Brennstoffmangel) auftreten, leicht (und irreversibel) zu Kohlendioxid oxidiert.^[106]

Deshalb wurden verschiedene nanoporöse Kohlenstoffmaterialien (Kohlenstoff-Nanoröhren und -Nanofasern, mesoporer Kohlenstoff) sowie Nichtkohlenstoff-Elektrokatalysatorträger untersucht.^[46c, 120a, 121] Brauchbare Alternativen sollten die folgenden Kriterien erfüllen: 1) große Oberfläche, 2) Porosität, 3) hohe elektrische Leitfähigkeit und 4) Stabilität unter Brennstoffzellenbedingungen (insbesondere Potentialtransienten).

Ein aussichtsreiches Material für Katalysatorträger sind gut ausgerichtete Kohlenstoff-Nanoröhren (WCNTs), die eine hohe Dispergierung des Katalysators zwischen den Nanoröhren bieten.^[46c, 121e] Die Pt/WCNTs benötigen für die ORR-Aktivierung eine geringere Energie als Pt auf einem Vulcan-XC-72-Kohlenstoffträger, sodass Pt/WCNTs eine bessere ORR-Kinetik zeigen.^[121e] Bezüglich der Energie für die MOR-Aktivierung existieren ähnliche Ergebnisse,^[46c] nach denen die MOR-Kinetik mit Pt/WCNTs besser ist als mit Pt/C.

Als Katalysatorträger in PEFCs werden auch Kohlenstoff-Nanofasern (CNFs) verwendet,^[120a, 121a-d] und zwar in drei unterschiedlichen Strukturanordnungen als Fischgräten-, Kartenstapel- oder Parallelmuster.^[122] Die CNFs mit Fischgrätenmorphologie (f-CNF) bestehen aus Graphenschichten, deren Flächennormalen mit der Wachstumsachse einen

Winkel von 45° bilden, während die Graphenschichten von CNFs mit Kartenstapelmorphologie (Plättchen, p-CNF) senkrecht zur Wachstumsachse ausgerichtet sind (Abbildung 20). Die Graphenschichten von CNFs mit Parallelmorphologie (tubulär, t-CNF) liegen parallel zur Wachstumsachse und bilden eine mehrwandige Nanoröhre.^[122b]

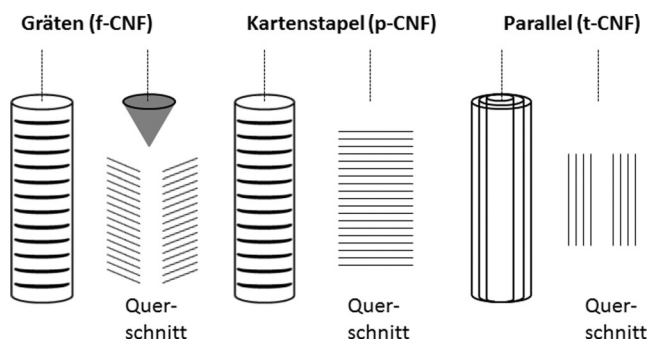


Abbildung 20. Schematische Darstellung von drei Arten von CNFs. Basierend auf Lit. [122b].

CVs in sauerstoffgesättigter HClO₄ (0.5 M) zeigen, dass p-CNF das am meisten positive ORR-Peakpotential und demzufolge die höchste ORR-Aktivität besitzt (Tabelle 2), weil hier das Verhältnis der Atomanzahl auf Kanten zu der auf Flächen am größten ist.^[123] Hinsichtlich des Peakstroms

Tabelle 2: ORR-Peakpotential und -strom verschiedener CNF-Elektroden (0.5 M HClO₄, 100 mV s⁻¹).^[123]

Probe	Peakpotential [V]	Peakstrom [mA]
f-CNF	-0.27	-0.128
p-CNF	-0.25	-0.064
t-CNF	-0.38	-0.048
Graphit	-0.48	-0.038

haben p-CNFs einen geringeren ORR-Strom als f-CNFs, was der kleineren Partikelgröße der f-CNFs (60 nm gegenüber 100 nm für p-CNFs) und der daraus folgenden höheren Dichte aktiver Zentren geschuldet ist.^[123]

Diese verschiedenen CNF-Strukturen werden auch als Träger für PtRu-Katalysatoren in DMFCs verwendet.^[124] Die höchste katalytische Aktivität für die Methanoloxidation zeigen Plättchen-CNFs, gefolgt von den tubulären und den Fischgräten-CNFs (90, 60 bzw. 50 mW cm⁻²).^[124] Diese Werte sind 2- bis 3-mal so hoch wie der für PtRu auf Carbon Black gemessene Wert (30 mW cm⁻²).^[124]

Die Metallnanopartikel ordnen sich in der einzelnen CNF-Nanostruktur an speziellen Orten an.^[125] Bei p-CNFs sind sie auf der Kante von Graphitschichten dispergiert (Abbildung 21 A), bei t-CNFs in den Röhren sowie auf der Oberfläche (Abbildung 21 C) und bei h-CNFs zwischen den Schichten und auf der Kante (Abbildung 21 B). Die Nanostruktur der CNFs hat somit Einfluss auf die Dispergierung und die Reaktivität der Nanopartikel sowie auf die Stabilität,

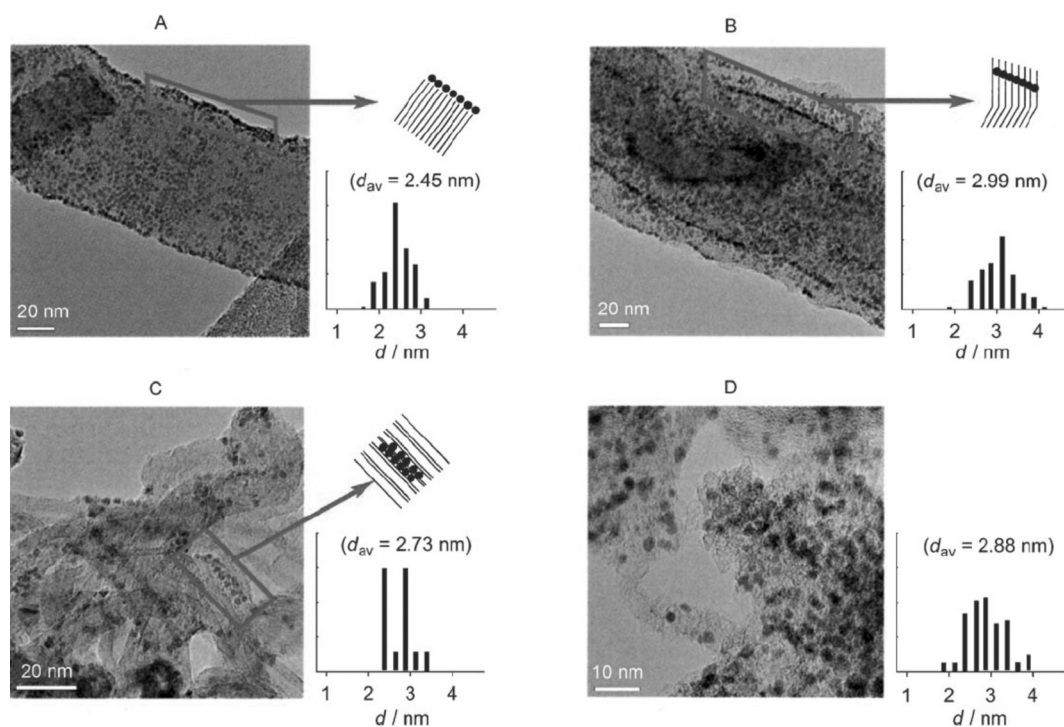


Abbildung 21. TEM-Bilder und Histogramme für die Ru-Partikel A) Ru/CNF-P, B) Ru/CNF-H, C) Ru/CNF-T und D) Ru/AC.^[125] Copyright 2007 Wiley.

weil eine gute Wechselwirkung mit der Oberfläche die Mobilität und Sinterung der Nanopartikel einschränkt.

Ein weiterer möglicher Katalysatorträger ist mesoporöser Kohlenstoff, der je nach Struktur und Morphologie als geordnet (OMC) oder ungeordnet (DOMC) klassifiziert werden kann.^[120b] OMCs werden gewöhnlich mit einem mesoporösen Siliciumdioxidtemplat hergestellt,^[26b,28a,126] und Blockcopolymere werden für die Synthese von DOFCs verwendet.^[121b,127] Allerdings hat DOMC aufgrund einer breiten Porengrößenverteilung und unregelmäßiger Verbindungen zwischen den Mesoporen eine geringe Leitfähigkeit. OMC wird allgemein als Trägermaterial für Katalysatoren in PEFCs und DMFCs bevorzugt,^[128] weil es eine große Oberfläche sowie monodisperse, 3D-verknüpfte Mesoporen bietet.^[121c,128c]

Pt auf einem OMC-Träger hat eine doppelt so hohe spezifische Aktivität für die MOR (1.4 und 1.3 mA cm^{-2} für Pt/OMCs und 0.6 mA cm^{-2} für Pt/C) wie Pt/C, resultierend aus dem einfachen Transport des Methanols und der Oxidationsprodukte durch die geordneten Mesoporen.^[129] Beim Einsatz von OMCs als Trägermaterial in PEFCs werden ähnliche Ergebnisse erhalten.^[128c] Die massenspezifische Aktivität von Pt/OMCs ist wegen ihrer hochgeordneten Struktur und guten 3D-Verknüpfungen ca. 4-mal so hoch wie die von Pt/DMCs (230 bzw. $63 \text{ Ag}_{\text{Pt}}^{-1}$).^[128c]

Weiterhin werden auch hohle graphitische Kugeln (HGS) mit großer Oberfläche ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und kontrollierter Porenstruktur als Pt-Träger verwendet.^[130] HGS werden mit Siliciumdioxid als Exotemplat hergestellt, das unter Ultraschallanwendung mit Hexachlorplatinsäure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) imprägniert wird.^[130a] Tempern der Probe bei hoher Temperatur (900°C) führt zum Wachstum und Einschluss von Pt-

Nanopartikeln ($3\text{--}4 \text{ nm}$) in der mesoporösen HGS-Struktur.^[130a]

Pt/HGS hat eine signifikant höhere Stabilität als handelsüblicher Pt/C, die aus der HGS-Struktur resultiert, welche die Agglomeration und ein Ablösen der Pt-Nanopartikel unterdrückt (Abbildung 22). Nach einem beschleunigten Degradationstest bleibt die hohe anfängliche Pt-Dichte größtenteils erhalten: Die Pt-Partikelanzahl im Pt/HGS nimmt um 14% ab, während Ostwald-Reifung die Pt-Partikeldichte im handelsüblichen Pt/C um etwa 50% reduziert.^[130a]

Pt/HGS zeigt eine verbesserte Brennstoffzellenleistung nach 1000 Start-Stop-Zyklen bei 1.4 V .^[130a] Handelsüblicher Pt/C erleidet einen Spannungsverlust von etwa 50 mV nach 1000 Zyklen, während die Zellspannung von Pt/HGS über den gesamten Potentialzyklus konstant bleibt.^[130a]

Da Kohlenstoff an der Kathode selbst unter normalen Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle thermodynamisch instabil sowie bei transienten Betriebsbedingungen der Start/Stop-Zyklen von Kraftfahrzeugen kinetisch instabil ist, sind die oben beschriebenen Träger für die sehr anspruchsvolle Anwendung in Kraftfahrzeugen jenseits von einigen 100 Zyklen ungeeignet. Stattdessen sollten für diese besondere Anwendung korrosionsbeständige Elektrokatalysatorträger gefunden werden. Ramani und Mitarbeiter haben außerordentlich stabile Elektrokatalysatorträger auf der Basis von Metalloxidgemischen^[107c-f] und dotiertem Metalloxid^[107a,b] vorgestellt, deren Korrosionsbeständigkeit in Fahrzyklen selbst unter den härtesten Bedingungen hervorragend war. Diese Träger lassen sich mit sehr großen Oberflächen herstellen, die eine gute Pt-Dispergierung und einen guten Stofftransport ermöglichen. Weiterhin wurde die Abschei-

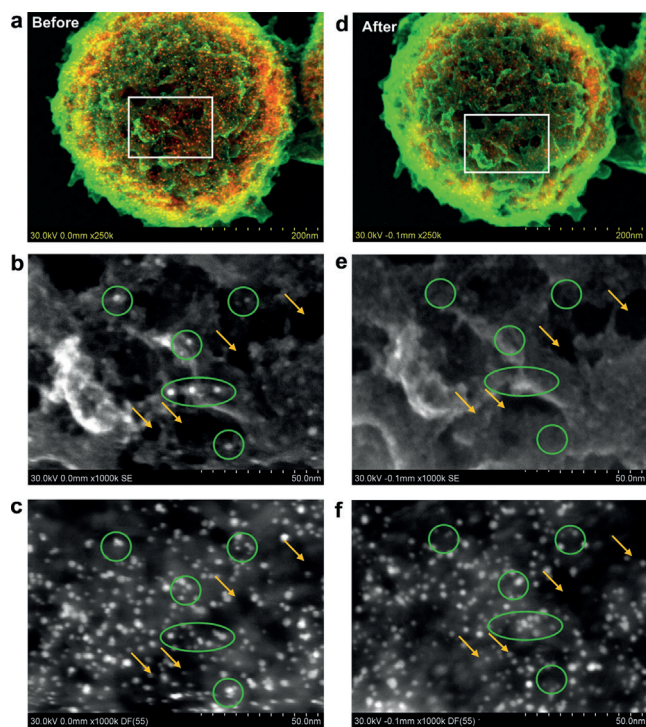


Abbildung 22. Ortsgeleichte SEM/STEM-Bilder von Pt/HGS nach 0 und 3600 elektrochemischen Degradationszyklen: a) Überlagerung hochaufgelöster SEM- (grün) und Dunkelfeld-STEM-Bilder (rot) eines repräsentativen Pt/HGS-Partikels. b) Hochaufgelöstes SEM-Bild vom zentralen Bereich des weiß eingerahmten Pt/HGS-Partikels. c) Gleichzeitig aufgenommenes Dunkelfeld-STEM-Bild. d–f) die gleichen Orte nach elektrochemischer Degradation. Gelbe Pfeile kennzeichnen Poren und grüne Kreise Pt-Nanopartikel auf der äußeren Oberfläche des HGS-Trägers.^[130a] Copyright 2012 American Chemical Society.

dung von Pt-Nanopartikeln auf diesen Nichtkohlenstoffträgern demonstriert, wodurch man Brennstoffzellenleistungen erreichte, die jenen von modernen Pt/C-Elektrokatalysatoren entsprachen, und die außerordentliche Stabilität des Nichtkohlenstoffträgers blieb dabei erhalten.^[107f] Die gleichen Autoren wiesen (durch röntgenabsorptionsspektroskopische Experimente) Elektronen-Rückdonierung aus dem dotierten Titanoxidträger in die Pt-Nanopartikel nach und bestätigten damit, dass in diesem System starke Wechselwirkungen zwischen Metall und Träger auftreten. Solche Wechselwirkungen bieten eine zusätzliche Möglichkeit, die elektrokatalytische Aktivität des Platins einzustellen und weiter zu verbessern.^[107b]

Die Instabilität von Carbon Black unter transienten Brennstoffzellenbedingungen sowie das Vorhandensein von Mikroporen, die den Reaktantenfluss und somit die Brennstoffzellenleistung begrenzen, bildeten den Hintergrund für die Untersuchung alternativer Katalysatorträger auf Kohlenstoffbasis, nämlich von mesoporösem Kohlenstoff, gut ausgerichteten Kohlenstoff-Nanoröhren, Kohlenstoff-Nanofasern und hohlen graphitischen Kugeln. Die große Oberfläche und hohe Mesoporosität dieser Materialien ermöglichen eine starke Dispergierung des Katalysators und einen hohen Stoffdurchsatz sowie letztlich eine höhere katalytische Aktivität für die MOR und ORR. Selbst diese Träger sind jedoch

noch nicht stabil genug für Kraftfahrzeuganwendungen. Für dieses Einsatzgebiet hat man eine Reihe von Nichtkohlenstoffträgern auf Metalloxidbasis entwickelt, und die erzeugten Katalysatoren besaßen eine außerordentliche Stabilität und einstellbare Aktivität. Weitere Strukturverbesserungen bei diesen alternativen Kohlenstoffträgern können sich aus der in Abschnitt 4 diskutierten Implementierung von hierarchischen makroporös-mesoporösen Strukturen ergeben, die auf Anregungen aus der Natur zurückgehen.

3.3.4. Trägerlose hybride Metall-Aerogele

Neue Studien beschäftigen sich mit der Synthese und Anwendung trägerloser hybrider Aerogele mit Metall-Nanopartikeln (z. B. Pd, Pt, Au und Ag) als Katalysatoren für die Ethanol- und Sauerstoffreduktionsreaktion.^[45] Hybride Pt-Aerogele zeigten eine außerordentliche katalytische Aktivität für die Ethanol- sowie die Sauerstoffreduktion bei langer Lebensdauer. Durch die hohe Porosität des hybriden Aerogels sind die katalytisch aktiven Zentren besser zugänglich,^[45b] sodass die Stromdichte bei der Oxidation von Ethanol etwa doppelt so hoch war wie mit Pd/C. Die Stabilität der hybriden Pd-Aerogele nach vierstündigem Lebensdauertest war ungefähr sechsmal so hoch wie jene von Pd/C.^[45b]

Ähnliche Resultate ergaben auch hybride Bimetall-PtPd-Aerogele als Katalysatoren für die ORR.^[45c] PtPd-Aerogele mit einem Pt-Anteil von über 40 Gew.-% erreichen oder übertreffen die vom US-Energieministerium vorgegebene Zielleistung für ORR-Brennstoffzellenkatalysatoren (0.44 A mg_{Pt}⁻¹ Pt bei 0.9 V gegen RHE, 80 °C). Die stärkere katalytische Aktivität wird mit der hohen Porosität der PtPd-Aerogele und mit den mehr als 25 nm weiten Mesoporen erklärt. Dadurch umgeht man die Beschränkungen der Knudsen-Diffusion, und der Diffusionswiderstand in der Katalysatorschicht wird herabgesetzt.^[45c] In Stabilitätsuntersuchungen (Messung der Aktivität nach 10000 Potentialzyklen zwischen 0.5 und 1 V gegen SHE) zeigen für hybride Pt₈₀Pd₂₀ (12 % Verlust) und Pt₄₀Pd₆₀-Aerogele (Erhöhung um 36 %) eine signifikant längere Lebensdauer als für Pt-Aerogel oder handelsüblichen Pt/C (54 % bzw. 56 % Verlust), weil die Anwesenheit von Pd den Katalysator stabilisiert (Abbildung 23). Der bei Pd-reichem Aerogel (Pt₄₀Pd₆₀) festgestellte Anstieg der Aktivität wird durch das Ablegieren von Pd während der Potentialzyklen verursacht. Hierdurch nähert sich das Verhalten dieses Materials allmählich dem Pt-reicher Aerogel-Legierungen an.^[45c]

Trägerlose hybride Metall-Aerogele bilden somit eine neue Klasse von Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen, die hohe katalytische Aktivität mit hoher Stabilität vereinen. Ungeachtet ermutigender erster Ergebnisse bedarf es für den Einsatz anderer Metall-Nanopartikel in Aerogelen und für die Aufklärung des Gelbildungsmechanismus, die für eine genaue Kontrolle der Porosität und Oberfläche der hybriden Aerogele nötig wäre, noch umfangreicher Forschungen. Außerdem müssen einfache, kostengünstige Synthesemethoden entwickelt werden, um die Synthese von hybriden Aerogelen skalierbar zu machen.

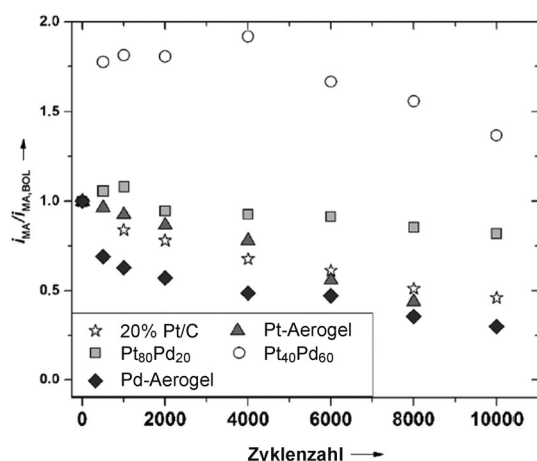


Abbildung 23. Relative ORR-Aktivität von Pt,Pd-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzungen als Funktion der Anzahl der Potenti- alzyklen (0.5 V bis 1.0 V). Die Aktivität wurde vom kathodischen Scan der ORR-Polarisationskurven (korrigiert für den Elektrolytwiderstand) bei 10 mVs⁻¹ und 1600 rpm erhalten.^[45c] Copyright 2013 Wiley.

4. Von der Biomimetik zum rationalen Design und Engineering nach Naturvorbild

Hierarchische Strukturen sind in der Biologie allgegenwärtig, von nanoskaligen Proteinkomplexen über die skalierbaren Strukturen von Organen und biologischen Transportnetzwerken bis zu ganzen Organismen und biologischen Gemeinschaften im makroskopischen Bereich.^[3,8b,c,131] Diese hierarchischen Strukturen sind oft nicht zufällig, sondern hängen mit der Mehrkriterienoptimierung unterschiedlicher biologischer Funktionen und der Anpassungsfähigkeit beim Wachstum und unter Störeinflüssen, z. B. veränderten Umweltbedingungen, zusammen.^[8b,c]

Künstliche Systeme, in denen man Merkmale von biologischen Strukturen mit dem Ziel ähnlicher Eigenschaften kopiert, werden auch als „biomimetisch“ (abgeleitet vom griechischen Wort *mimesis*) bezeichnet. Viele dieser innovativen biomimetischen Entwürfe berücksichtigen allerdings nicht, dass technische Anwendungen nicht unbedingt den gleichen Zwängen unterliegen wie biologische Systeme oder dass eine natürliche Struktur nicht unter allen Bedingungen optimal ist. Relevante Zeitskalen und verfügbare Materialressourcen sind verschieden, die Ziele können unterschiedlich sein, und aus der Thermodynamik könnte sich ergeben, dass die besten Temperatur- oder Druckbedingungen nicht die physiologischen des biologischen Modellsystems sind.

Aus diesem Grund plädieren wir für die breiter angelegte Vorgehensweise eines naturinspirierten chemischen Engineerings (Nature-inspired chemical engineering, NICE), bei dem sich das Design an der Natur orientiert. Der NICE-Ansatz überträgt den grundlegenden Mechanismus, der den begehrten Eigenschaften der natürlichen Systeme (wie Skalierbarkeit, Effizienz oder Robustheit) zugrunde liegt, auf technische Anwendungen, und zwar im Rahmen und unter den Zwängen dieser Anwendungen. Nicht oberflächliche Analogien, sondern die einer Eigenschaft zugrundeliegende Physik bildet die Basis für rationales Design.^[8b,c,132]

Nach einer Diskussion biomimetischer Ansätze für das Design von Brennstoffzellen erörtern wir Prinzipien des rationalen Designs und erste Anwendungen sowie die Perspektiven des von Coppens und Mitarbeitern entwickelten NICE-Ansatzes.

4.1. Biomimetik

Für den Aufbau von PEFC-Flussfeldern wurden verschiedene biomimetische Methoden verwendet, die auf der Struktur von Blättern und Lungen basieren.^[133] Bei diesen biomimetischen Designs werden Schlangen- und verschränkte Muster miteinander kombiniert, um eine Überflutung mit Wasser zu verhindern und die Energiedichte der Brennstoffzelle zu erhöhen (Abbildung 24).^[133b,c] Simulati-

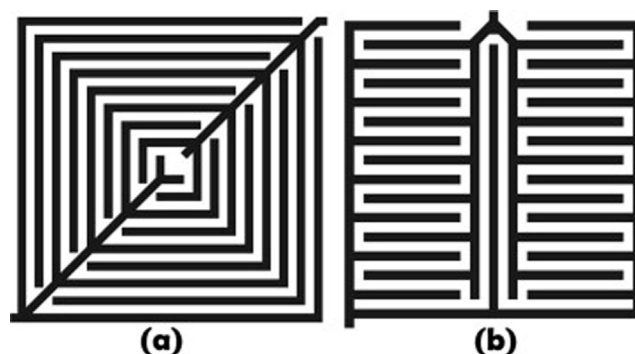


Abbildung 24. Biomimetisches Design von Flussfeldern nach dem Vorbild von a) Blättern und b) Lungen. Der Einlass befindet sich oben und der Auslass unten.^[133b] Wiedergabe aus Lit. [133b] mit Genehmigung von Elsevier.

onstudien an einer dicken Gasdiffusionsschicht (GDL, ca. 1.02 mm) mit hoher Permeabilität zeigen, dass der Einbau eines biomimetischen Flussfeld-Designs zu einem geringeren Druckabfall zwischen Ein- und Auslauf als beim handelsüblichen Schlangen-/verschränkten Design (26 bzw. 40 Pa Druckverlust) und zu einer einheitlicheren Druckverteilung führt.^[133b] Die experimentelle Überprüfung der theoretischen Ergebnisse unter verschiedenen Betriebsbedingungen zeigte, dass biomimetische Flusszellen die Peakenergiedichte und Gesamtleistung der Brennstoffzelle um 30 % verbessern.^[133b,c]

Für eine Bestätigung der Brennstoffzellenleistung und Skalierbarkeit des Systems bei extensivem Brennstoffzellenbetrieb sind noch weitere Experimente nötig. Ein wesentlicher Mangel dieses biomimetischen Designs ist das Fehlen einer strengen theoretischen Motivation. Sogar die Anregungsquelle ist unbekannt, und das Fehlen einer Theorie macht es schwierig, alternative Designs zu testen, weil es keine theoretische Grundlage für einen Vergleich gibt. Interessante Grundeigenschaften der Lungenarchitektur, wie die fraktale Struktur des Bronchialbaums, die entscheidend für ihre Skalierbarkeit und Effizienz sind,^[8i,134] bleiben ungenutzt.

4.2. Modellierung

Computermodelle werden ausgiebig verwendet, um die Wirkung von Betriebsparametern sowie von Zellenkomponenten auf die Brennstoffzellenleistung zu untersuchen,^[58s,135] ohne dass die Struktur des Materials berücksichtigt wird. Viele numerische Modelle mit immer weniger restriktiven Annahmen und mit größerer physikalischer Komplexität wurden für die Lösung von Gleichungen entwickelt, die die elektrochemische Kinetik und Thermodynamik sowie Wärme-, Stoff-, Ladungs- und Impulstransport beinhalten.^[58s,135,136] Eine kurze und unvollständige Übersicht enthalten die Hintergrundinformationen. Es ist klar, dass Ansätze zur Multiskalenmodellierung weiterentwickelt werden müssen, damit nicht nur der stationäre Zustand, sondern auch die Dynamik der komplexen Mehrphasenphänomene in Elektrokatalysatoren und Brennstoffzellen Berücksichtigung finden können. Dies ist besonders vor dem Hintergrund der stürmischen Entwicklung bei den Synthesemöglichkeiten für hierarchisch strukturierte Nanomaterialien wichtig. Solche experimentellen Synthesemöglichkeiten können nur dann wirklich ausgenutzt werden, wenn sie durch Simulationen ergänzt werden, die die Interpretation der Experimente erlauben und den Entwurf besserer elektrochemischer Systeme leiten.

4.3. Rationales Design, geleitet vom Engineering nach Naturvorbild

Zwar ist Pt ein hocheffizienter Elektrokatalysator für PEFCs, seine hohen Kosten diktieren jedoch den Einsatz niedriger Pt-Beladungen oder neuartiger nanostrukturierter Katalysatoren mit Pt oder Pt-Legierungen. Ein NICE-Ansatz hat eine niedrige Pt-Beladung durch ein modifiziertes PEFC-Design nach dem Vorbild der hierarchischen Struktur der Lunge zum Ziel.^[8c] Engineering nach Naturvorbild beinhaltet

die Erforschung des einer Eigenschaft oder Funktion in der Natur zugrundeliegenden Mechanismus und dessen technische Anwendung.^[8c]

Der Atemweg einer Säugetierlunge hat eine selbstähnliche fraktale Struktur, die aus vielen Generationen von Zweigen besteht (14–16 in der Lunge eines Erwachsenen), von der Luftröhre zu den Bronchiolen, in denen der Fluss den Transport dominiert, gefolgt von Generationen von raumausfüllenden Azini, die von Lungenbläschen gesäumt werden, in denen die Diffusion den Transport bestimmt.^[137] Die Entropieproduktion beim Atmen ist einheitlich verteilt und in beiden Systemen global minimiert,^[8i,134,137] eine im Hinblick auf die thermodynamische Effizienz sehr begehrte Eigenschaft.^[138] Die fraktale Architektur des oberen Teils der Lunge, die einem Baum ähnelt,^[139] verbindet mehrere mikroskopische Elemente über gleiche hydraulische Pfadlängen, die für gleiche Transportgeschwindigkeiten zu den oder von den Zellen sorgen, zu einem einzigen makroskopischen Element.^[8c] Ein großer Vorteil dieser fraktalen Struktur ist ihre Skalierbarkeit. Das fraktale Netzwerk kann durch das Hinzufügen einer neuen Generation verbreitert werden, während die Struktur der mikroskopischen Baueinheiten erhalten bleibt (Abbildung 25).^[8b]

Diese Beobachtungen werden bereits erfolgreich für fraktale Injektoren in Mehrphasenreaktoren wie Wirbelschichtreaktoren angewendet,^[8b,140] und sie können auch als Bauprinzip für Brennstoffzellen dienen. Abbildung 26 zeigt einen durch additive Fertigung oder Stereolithographie hergestellten zweidimensionalen fraktalen Verteiler. Luft oder Sauerstoff tritt über einen Einlass in den Verteiler ein, fließt durch die sich verzweigenden Kanäle und verlässt den Verteiler schließlich über einen der Auslässe, die in einem quadratischen Feld angeordnet sind und alle den gleichen hydraulischen Abstand zum Einlass haben. Deshalb versorgt der fraktale Verteiler die Katalysatorschicht einheitlich mit Reaktionspartnern (O_2 /Luft), während das erzeugte Wasser über den eingebetteten Kollektor abgeführt wird, sodass,

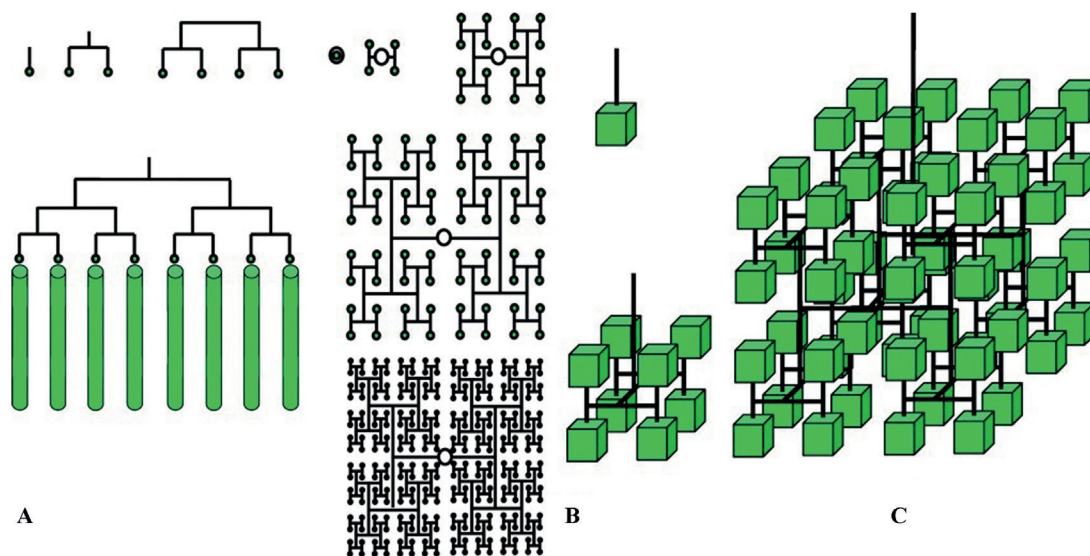


Abbildung 25. A) Eine Gruppe von 1D-Verteilern, die immer größere 1D-Felder speisen (Vektoren); B,C) 2D- bzw. 3D-Ausdehnung des skalierbaren fraktalen Verteilerkonzepts.

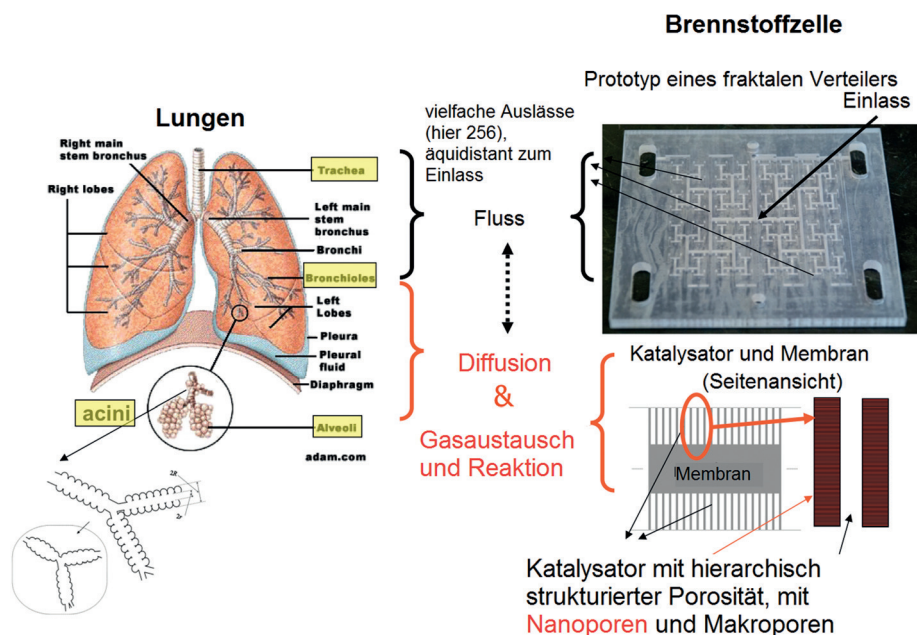


Abbildung 26. Brennstoffzellenaufbau mit der Architektur der Lunge, der dem damit verbundenen physikalischen Mechanismus folgt. Basierend auf Lit. [8c].

anders als bei anderen Flussfeldgeometrien, keine Probleme mit einem uneinheitlichen Fluss auftreten. Zurzeit finden Messungen der Brennstoffzellenleistung statt.

Murrays Gesetz lässt sich auf das Design von fraktalen Verteilern anwenden.^[141] Murray fand, dass der Blutfluss durch jeden Abschnitt eines Gefäßnetzwerks die gleiche Beziehung zur dritten Potenz des Gefäßradius an der betreffenden Stelle hat. In Ableitung heißt dies, dass die dritte Potenz des Radius des Elterngefäßes gleich der Summe der dritten Potenzen der Radien der Tochtergefäße sein muss. Ein erweitertes Murray-Gesetz [Gl. (6)] gilt in den Gefäß- und Atemsystemen von Tieren sowie in den Xylem-Strukturen von Pflanzen:^[133a,142]

$$r_p^4 = r_{d1}^4 + r_{d2}^4 + \dots + r_{dn}^4 \quad (6)$$

wobei r_p der Radius des Elterngefäßes ist, r_{d1}, \dots, r_{dn} sind die Radien der Tochtergefäße, und 4 ist der Exponent des Durchmessers (z. B. 4 = 2 für viele Baumarten, 4 = 2.7 für die Arterien und 4 = 3 für die Lunge).^[143]

Murrays Gesetz wurde für das Design von nichtfraktalen Flussfeldern genutzt (Abbildung 27), um das Problem einer uneinheitlichen Stromdichteverteilung über die Brennstoffzelle zu lösen.^[142a] Die Seitenzweige sind direkt mit einem Seitenkanal verbunden, der gemäß Murrays Gesetz allmählich aufgeweitet wird, wenn er mit zunehmend mehr Zweigen verbunden ist.^[142a]

Die abgebildete Flusszelle zeigt einen geringeren Druckabfall als das Schlangendesign und vermindert daher die parasitäre Last, die nötig ist, um das Brennstoff/Oxidationsgas zu pumpen.^[142a] Dieses Flussfeld besitzt jedoch keine inhärente fraktale Skalierbarkeit und ist im Brennstoffzellenbetrieb bei niedriger Temperatur (70 °C, 100 % relative Feuchtigkeit) überflutungsanfällig. Dieses Problem konnte

gelöst werden, indem man die Brennstoffzelle bei hoher Temperatur (> 100 °C) und geringer relativer Luftfeuchte betrieb, sodass das Wasser stets gasförmig vorlag. Dadurch konnten der verbesserte Stofftransfer und der verminderte Druckabfall dieser auf Murrays Gesetz beruhenden Flusszelle voll ausgenutzt werden.

In Verbindung mit einem fraktalen Design liefert Murrays Gesetz eine formale theoretische Optimierungsgrundlage für das Design des Flussfelds. Murrays Gesetz liefert zwar eine Größenbeziehung zwischen den Eltern- und Tochterkanälen an einem Zweig, es gibt aber kein Kriterium für die Anzahl der Zweige vor. Weitere Forschungen sind nötig, um optimale Kanalgrößen, die optimale Anzahl von Zweigen sowie

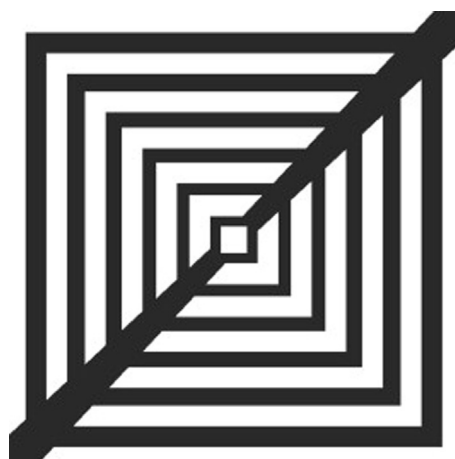


Abbildung 27. Der Aufbau eines Flussfelds mit parallelen Kanälen nach Murrays Gesetz über die Verzweigung.^[142a] Copyright 2010 Wiley.

die Grenzen dieses Designs für Flussfelder zu identifizieren. Die Lungenstruktur legt nahe, dass die Endgeneration des fraktalen Verteilers gleichmäßig verteilte Auslässe hat, die gerade so nahe beieinander liegen, dass eine lückenlose Grenzfläche durch Diffusion zur und in der hierarchisch strukturierten katalytischen Schicht entsteht, wie dies in Abbildung 27 illustriert ist.

Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass Flussfelder mit einem Design nach Naturvorbild durch ihre inhärente Skalierbarkeit und Effizienz ein riesiges Potential haben, neue Leistungs- und Zuverlässigkeitsstandards für Brennstoffzellen zu begründen. Die Optimierung mathematischer Grundlagen für das Design, experimentelle Untersuchungen des Designs von Flussfeldern über lange Zeiträume unter verschiedenen transienten Lasten sowie die Evaluierung der

praktischen Skalierbarkeit des Systems unter Berücksichtigung von Materialkosten und Fertigungskomplexität machen jedoch umfangreiche Studien notwendig. Im Bezug auf die letztgenannten Punkte sollten Fortschritte bei der Mikrobearbeitung und additiven Fertigungsverfahren hilfreich sein.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Es gibt ein wachsendes Interesse an der Nutzung hierarchischer Nanomaterialien für die elektrochemische Energiewandlung, die die Optimierung der Mobilität und Kinetik von Elektronen und Ionen an Mehrphasengrenzen zum Ziel hat. Die Kontrolle der Architektur solcher Materialien über mehrere Größenskalen, und nicht nur ausschließlich im Nanobereich, ist für das Erreichen besserer Eigenschaften entscheidend. Die Nanoporen in den Materialien erzeugen eine große spezifische Oberfläche, sorgen für kurze Diffusionslängen und einen ausgezeichneten Mehrphasenkontakt, während die Makroporen die Gesamttransporteigenschaften verbessern und die effektive Leistung maximieren.

Für die Synthese von hierarchischen Nanomaterialien existieren verschiedene Methoden, zu denen Templatverfahren, Selbstorganisation und galvanischer Austausch gehören. Durch galvanischen Austausch erzeugte hohle Pt-Materialien oder Pt-Legierungen zeigten verbesserte katalytische Eigenschaften für die ORR und die MOR sowie eine hohe Toleranz gegen CO-Vergiftung. Ähnliche Ergebnisse ergaben hierarchische Metalloxide, die als Elektroden in Batterien verwendet wurden: Die vernetzte Wandstruktur bietet einen durchgängigen Elektronenpfad und erhöht die Leitfähigkeit. Außerdem werden mesoporös-makroporöser Kohlenstoff, graphitische Hohlkugeln und Metalloxidgemische als alternative Katalysatorträger verwendet. Die große Oberfläche und Mesoporensität dieser Materialien ermöglichen eine hohe Dispergierung des Katalysators sowie einen hohen Stoffdurchsatz, und somit eine größere katalytische Aktivität für die MOR und ORR. Träger aus Metalloxidgemischen haben eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit unter den Bedingungen der Fahrzyklen von Kraftfahrzeugen.

Eine Voraussetzung für die weitere Verbesserung des Designs dieser hierarchischen Nanomaterialien ist die genaue Erforschung des Einflusses der Architektur auf die Reaktions- und Transportkinetik. Dafür ist eine Multiskalenmodellierung erforderlich, die die physikalischen und chemischen Phänomene in allen Größenskalen ausreichend berücksichtigt. Die Natur kann ein hervorragendes Vorbild auf dem Weg zum rationalen Design sein, da sie voller hierarchischer Strukturen ist, die aus sich heraus skalierend, effizient und robust sind. Dies sollte aber nicht zu gedankenlosem Imitieren verleiten: Das biologische Beispiel muss sorgfältig ausgewählt und der spezifische Kontext einer technischer Anwendungen berücksichtigt werden. Bisher konzentriert sich die „biomimetische“ Forschung auf das Imitieren isolierter Merkmale biologischer Strukturen, und die Erfolge bei der Herstellung von neuen Trägern, Katalysatoren oder Flussfeldern für PEFCs sind nicht optimal. Die tatsächlichen physikalischen Prozesse, die ein System bestimmen, werden dabei meist vernachlässigt. Biologische Systeme beinhalten

mehrere optimale Architekturen in den einzelnen Größenskalen, und die Gleichverteilung der Entropieproduktion ist ein Leitbild für die Maximierung der Energieeffizienz. Eine Fülle von Computermodellen steht mittlerweile für die Untersuchung des Einflusses von Betriebsbedingungen, des Flussfelddesigns und der Katalysatorstruktur auf die Brennstoffzellenleistung zur Verfügung. In Kombination mit Experimenten und aufbauend auf den Fortschritten bei Synthese und Fertigungsmethoden können diese Modelle der Schaffung leistungstarker, skalierbarer Brennstoffzellen und anderer elektrochemischer Systeme dienen.

Unsere Empfehlung ist deshalb, die Forschung auf das grundlegende Verständnis der Beziehungen zwischen hierarchischer Struktur und Funktion in biologischen Systemen zu konzentrieren und dieses Verständnis als eine Orientierung für die computerunterstützte Entwicklung von neuen, durch die Natur inspirierten, hierarchischen katalytischen Nanomaterialien und elektrochemischen Systeme zu nutzen. Erste Ergebnisse mit biologisch inspirierten Designs für Flussfelder auf der Grundlage von Murrays Gesetz, das die Gefäßsysteme von Tieren und Xylem-Strukturen in Pflanzen definiert, deuten darauf hin, dass dieses Design zum neuen Standard für die Brennstoffzellenleistung werden könnte.

Glossar

3DOM	3D-geordnete makroporöse Nanomaterialien
AOR	Alkoholoxidationsreaktion
CNC	Kubische Nanokäfige
CV	Zyklovoltammogramm
CDH	Kubische dendritische hohle Nanokristalle
CNF	Kohlenstoff-Nanofaser
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle
DMC	Ungeordneter mesoporöser Kohlenstoff
ECA	Elektrochemisch aktive Oberfläche
fcc	Kubisch-flächenzentriert
GDL	Gasdiffusionsschicht
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion
HGS	Hohle graphitische Kugeln
HOR	Wasserstoffoxidiationsreaktion
ITO	Indiumzinnoxid
LB	Gitter-Boltzmann-Modell
LSV	Linear-sweep-Voltammetrie
MOR	Methanoloxidationsreaktion
MWCNTs	Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren
NHE	Normalwasserstoffelektrode ($E_0 = 0$ V)
NICE	Naturinspiriertes Engineering
OH*	Hydroxylradikale
ODH	Oktaedrische dendritische hohle Nanokristalle
OMC	Geordneter mesoporöser Kohlenstoff
ONC	Oktaedrische Nanokäfige
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
PEO	Polyethylenoxid
PEFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle
PM	Porenmorphologiemodell
PN	Porennetzwerkmodell

PMMA	Polymethylmethacrylat
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RHAHS	Himbeerförmige hierarchische Au/Pt-Hohlkugeln
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode ($E_0 = 0$ V)
RRDE	Rotierende Ring-Scheiben-Elektrode
SCE	Gesättigte Kalomelektrode ($E_0 = +0.243$ V gegen SHE)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMA	Trimethylaluminium
UV	Ultraviolett
WCNTs	Gut ausgerichtete Kohlenstoff-Nanoröhren

Danksagung

M.O.C. und P.T. danken dem EPSRC für die Förderung durch das „Frontier Engineering“-Programm, EP/K038656/1. P.S. und P.T. danken der DFG für die Förderung durch STR 596/4-1.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 122–148
Angew. Chem. **2016**, 128, 128–156

- [1] Q. Peng, Y. Dong, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3027–3030; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3135–3138.
- [2] a) H. Gao, B. Ji, I. L. Jäger, E. Arzt, P. Fratzl, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 5597–5600; b) D. Sen, M. J. Buehler, *Sci. Rep.* **2011**, 1, 35; c) H. Yao, H. Gao, *Int. J. Solids Struct.* **2007**, 44, 8177–8193.
- [3] B. Bhushan, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2009**, 367, 1445–1486.
- [4] M. J. Buehler, S. Ketten, T. Ackbarow, *Prog. Mater. Sci.* **2008**, 53, 1101–1241.
- [5] a) J. Aizenberg, J. C. Weaver, M. S. Thanawala, V. C. Sundar, D. E. Morse, P. Fratzl, *Science* **2005**, 309, 275–278; b) J. D. Currey, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **1977**, 196, 443–463; c) P. Fratzl, R. Weinkamer, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, 52, 1263–1334; d) A. P. Jackson, J. F. V. Vincent, R. M. Turner, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **1988**, 234, 415–440; e) S. Kamat, X. Su, R. Ballarini, A. H. Heuer, *Nature* **2000**, 405, 1036–1040; f) S. Ketten, Z. Xu, B. Ihle, M. J. Buehler, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 359–367; g) R. Menig, M. H. Meyers, M. A. Meyers, K. S. Vecchio, *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, 297, 203–211; h) J.-Y. Rho, L. Kuhn-Spearing, P. Zioupos, *Med. Eng. Phys.* **1998**, 20, 92–102; i) M. Sarikaya, *Microsc. Res. Tech.* **1994**, 27, 360–375; j) S. Weiner, H. D. Wagner, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, 28, 271–298.
- [6] a) W. J. Landis, *Bone* **1995**, 16, 533–544; b) W. J. Landis, K. J. Hodgins, M. J. Song, J. Arena, S. Kiyonaga, M. Marko, C. Owen, B. F. McEwen, *J. Struct. Biol.* **1996**, 117, 24–35.
- [7] B. Zhao, M. M. Collinson, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4312–4319.
- [8] a) M.-O. Coppens, *Catal. Today* **1999**, 53, 225–243; b) M.-O. Coppens, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 5011–5019; c) M.-O. Coppens, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2012**, 1, 281–289; d) M. O. Coppens, G. Wang in *Design of Heterogeneous Catalysts: New Approaches based on Synthesis Characterization and Modeling*, Wiley-VCH, Weinheim **2009**, S. 25–58; e) M.-O. Coppens, G. F. Froment, *Fractals* **1997**, 5, 493–505; f) M.-O. Coppens, S. Gheorghiu, P. Pfeifer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, 156, 371–378; g) S. Gheorghiu, M. O. Coppens, *AIChE J.* **2004**, 50, 812–820; h) C. Hou, S. Gheorghiu, M.-O. Coppens, V. H. Huxley, P. Pfeifer in *Fractals in Biology and Medicine*, Springer, Berlin, **2005**, S. 17–30; i) E. Johannessen, G. Wang, M.-O. Coppens, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 4245–4256; j) G. Wang, E. Johannessen, C. R. Kleijn, S. W. de Leeuw, M.-O. Coppens, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 5110–5116.
- [9] a) N. Liu, W. Li, M. Pasta, Y. Cui, *Front. Phys.* **2014**, 9, 323–350; b) Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 663–677.
- [10] a) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 426–430; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 461–464; b) A. Sayari, Y. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4835–4839.
- [11] a) F. Jiao, P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5958–5961; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6084–6087; b) J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. Bum Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 2177–2178; c) W.-C. Li, A.-H. Lu, C. Weidenthaler, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5676–5681.
- [12] a) C. Perego, R. Millini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3956–3976; b) Y. Ye, C. Jo, I. Jeong, J. Lee, *Nanoscale* **2013**, 5, 4584–4605; c) S. Meoto, M.-O. Coppens, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 5640–5654; d) R. Pitchumani, J. J. Heiszwolf, A. Schmidt-Ott, M. O. Coppens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 120, 39–46; e) J.-K. Sun, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2071–2100.
- [13] a) A. Fischer, Y.-S. Jun, A. Thomas, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7383–7389; b) N. D. Petkovich, A. Stein, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3721–3739; c) A. Stein, S. G. Rudisill, N. D. Petkovich, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 259–276.
- [14] a) J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2073–2094; b) C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3696–3717; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3754–3776; c) R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7743–7746.
- [15] a) A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 264–267; b) A. Fischer, J. O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *ACS Nano* **2008**, 2, 2489–2496.
- [16] a) A. Fischer, P. Makowski, J.-O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, F. Goettmann, *ChemSusChem* **2008**, 1, 444–449; b) S. Kaskel, K. Schlichte, G. Chaplais, M. Khanna, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1496–1499; c) S. Kaskel, K. Schlichte, T. Kratzke, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 208, 291–298; d) O. T. M. Musthafa, S. Sampath, *Chem. Commun.* **2008**, 67–69.
- [17] M. Kawaguchi, K. Nozaki, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 257–264.
- [18] A. Stein, R. C. Schroden, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, 5, 553–564.
- [19] a) A. Blanco, E. Chomski, S. Grachtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Nature* **2000**, 405, 437–440; b) H. Kajii, Y. Kawagishi, H. Take, K. Yoshino, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 758–763; c) A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **1998**, 282, 897–901.
- [20] a) B. T. Holland, L. Abrams, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4308–4309; b) B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 795–805; c) B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, 281, 538–540; d) B. Lebeau, C. E. Fowler, S. Mann, C. Farcet, B. Charleux, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2105–2108; e) O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1997**, 389, 447–448; f) O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3597–3602; g) J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, 281, 802–804; h) H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1134–1141; i) J. S. Yin, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 2629–2631.
- [21] a) Y. Chen, W. T. Ford, N. F. Materer, D. Teeters, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10472–10473; b) B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2827–2836; c) P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11630–11637; d) S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science* **1999**, 283, 963–965; e) S. H. Park, Y. Xia, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1745–1747; f) M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, S. Patel, *Science* **2001**, 292, 79–83; g) T.-B. Xu, Z.-Y.

- Cheng, Q. M. Zhang, R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, J. Su, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 405–409.
- [22] a) P. N. Bartlett, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, C.-S. Toh, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 849–853; b) P. V. Braun, P. Wiltzius, *Nature* **1999**, *402*, 603–604; c) P. V. Braun, P. Wiltzius, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 482–485.
- [23] A. Stein, B. E. Wilson, S. G. Rudisill, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2763–2803.
- [24] Z. Sun, Y. Deng, J. Wei, D. Gu, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2176–2184.
- [25] F. Li, M. B. Wilker, A. Stein, *Langmuir* **2012**, *28*, 7484–7491.
- [26] a) Z. Wang, F. Li, N. S. Ergang, A. Stein, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5543–5553; b) Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19293–19298; c) Z. Yan, Z. Peng, J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1327–1337.
- [27] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 609–615.
- [28] a) Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1553–1558; b) Y. Xia, R. Mokaya, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1553–1560; c) Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 140–148; d) Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2329–2339.
- [29] K. L. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57–170.
- [30] P. Marchand, I. A. Hassan, I. P. Parkin, C. J. Carmalt, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9406–9422.
- [31] a) K. An, T. Hyeon, *Nano Today* **2009**, *4*, 359–373; b) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science* **1998**, *282*, 1111–1114.
- [32] a) H. J. Fan, U. Gösele, M. Zacharias, *Small* **2007**, *3*, 1660–1671; b) Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *304*, 711–714.
- [33] a) J. Chen, H. Lu, S. Wang, Y. Shang, *J. Asian Earth Sci.* **2005**, *25*, 473–480; b) S. E. Skrabalak, J. Chen, Y. Sun, X. Lu, L. Au, C. M. Cobley, Y. Xia, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1587–1595.
- [34] a) H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, D. Hesse, K. Nielsch, M. Zacharias, U. Gösele, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 993–997; b) H. Nakajima, *JOM* **1997**, *49*, 15–19.
- [35] S. Peng, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4155–4158; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4233–4236.
- [36] a) A. Cabot, R. K. Smith, Y. Yin, H. Zheng, B. M. Reinhard, H. Liu, A. P. Alivisatos, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1452–1458; b) H. Cao, X. Qian, J. Zai, J. Yin, Z. Zhu, *Chem. Commun.* **2006**, 4548–4550; c) Y. Chang, M. L. Lye, H. C. Zeng, *Langmuir* **2005**, *21*, 3746–3748; d) X. Chen, Z. Zhang, Z. Qiu, C. Shi, X. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 271–275; e) R.-K. Chiang, R.-T. Chiang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 369–371; f) A. E. Henkes, Y. Vasquez, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1896–1897; g) X. Liang, X. Wang, Y. Zhuang, B. Xu, S. Kuang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2736–2737; h) R. Nakamura, J. G. Lee, D. Tokozakura, H. Mori, H. Nakajima, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1060–1063; i) H.-F. Shao, X.-F. Qian, Z.-K. Zhu, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3522–3528; j) E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, D. V. Talapin, R. K. Smith, S. Aloni, W. Heiss, A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4323–4329; k) E. V. Shevchenko, J. Kortright, D. V. Talapin, S. Aloni, A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4183–4188; l) H. Tan, S. Li, W. Y. Fan, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15812–15816; m) S. Zhou, B. Varughese, B. Eichhorn, G. Jackson, K. McIlwrath, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4539–4543; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4615–4619; n) J. X. Wang, C. Ma, Y. Choi, D. Su, Y. Zhu, P. Liu, R. Si, M. B. Vukmirovic, Y. Zhang, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13551–13557.
- [37] H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, U. Gösele, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 627–631.
- [38] a) M. Heggen, M. Oezaslan, L. Houben, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19073–19083; b) M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3273–3291.
- [39] a) M. Chen, L. Gao, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5145–5149; b) S. Guo, Y. Fang, S. Dong, E. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17104–17109; c) H. P. Liang, Y. G. Guo, H. M. Zhang, J. S. Hu, L. J. Wan, C. L. Bai, *Chem. Commun.* **2004**, 1496–1497; d) H. P. Liang, H. M. Zhang, J. S. Hu, Y. G. Guo, L. J. Wan, C. L. Bai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1540–1543; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1566–1569; e) H.-P. Liang, L.-J. Wan, C.-L. Bai, L. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7795–7800; f) Y. Vasquez, A. K. Sra, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12504–12505; g) J. Zeng, J. Huang, W. Lu, X. Wang, B. Wang, S. Zhang, J. Hou, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2172–2176.
- [40] a) S. R. Brankovic, J. X. Wang, R. R. Adžić, *Surf. Sci.* **2001**, *474*, L173–L179; b) L. Yang, M. B. Vukmirovic, D. Su, K. Sasaki, J. A. Herron, M. Mavrikakis, S. Liao, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1748–1753; c) J. Zhang, F. H. B. Lima, M. H. Shao, K. Sasaki, J. X. Wang, J. Hanson, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22701–22704; d) J. Zhang, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10955–10964; e) Y. Zhang, C. Ma, Y. Zhu, R. Si, Y. Cai, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Catal. Today* **2013**, *202*, 50–54.
- [41] R. Loukrakpam, Q. Yuan, V. Petkov, L. Gan, S. Rudi, R. Yang, Y. Huang, S. R. Brankovic, P. Strasser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18866–18876.
- [42] a) E. S. Toberer, J. D. Epping, B. F. Chmelka, R. Seshadri, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6345–6351; b) J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *Nature* **2001**, *410*, 450–453; c) P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, J. M. Drake, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6151–6161; d) X. Li, M. Sun, J. C. Rooke, L. Chen, B.-L. Su, *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 22–47; e) M. Panda, M. Rajamathi, R. Seshadri, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4762–4767; f) Y. Suzuki, N. Kondo, T. Ohji, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86*, 1128–1131; g) E. S. Toberer, A. Joshi, R. Seshadri, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2142–2147; h) E. S. Toberer, J. C. Weaver, K. Ramesha, R. Seshadri, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2194–2200.
- [43] a) Y. Ding, J. Erlebacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7772–7773; b) Y. Ding, A. Mathur, M. Chen, J. Erlebacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4002–4006; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4070–4074; c) T. Fujita, P. Guan, K. McKenna, X. Lang, A. Hirata, L. Zhang, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka, Y. Ishikawa, N. Asao, Y. Yamamoto, J. Erlebacher, M. Chen, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 775–780; d) J. Rugolo, J. Erlebacher, K. Sieradzki, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 946–949; e) J. Snyder, T. Fujita, M. W. Chen, J. Erlebacher, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 904–907; f) J. Snyder, I. McCue, K. Livi, J. Erlebacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8633–8645.
- [44] a) Y. F. Shen, R. P. Zerger, R. N. DeGuzman, S. L. Suib, L. McCurdy, D. I. Potter, C. L. O’Young, *Science* **1993**, *260*, 511–515; b) Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science* **1997**, *276*, 926–930; c) E. S. Toberer, T. D. Schladt, R. Seshadri, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1462–1463.
- [45] a) W. Liu, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, P. Rodriguez, D. Wen, M. Oezaslan, T. J. Schmidt, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 154–162; b) W. Liu, A.-K. Herrmann, D. Geiger, L. Borchardt, F. Simon, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5743–5747; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5841–5846; c) W. Liu, P. Rodriguez, L. Borchardt, A. Foelske, J. Yuan, A.-K. Herrmann, D. Geiger, Z. Zheng, S. Kaskel, N. Gaponik, R. Kötz, T. J. Schmidt, A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9849–9852; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10033–10037; d) H. Chen, G. Wei, A. Ispas, S. G. Hickey, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21976–21981; e) N. Gaponik, A.-K. Herrmann, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 8–17; f) A.-K. Herrmann, P. Formanek, L. Borchardt, M. Klose, L. Giebeler, J. Eckert, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Chem. Mater.* **2014**, *26*,

- 1074–1083; g) L. Lu, A. Eychmüller, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 244–253.
- [46] a) J. Changlong, Z. Wangqun, Z. Guifu, Y. Weicao, Q. Yitai, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 551; b) X. Fan, Z. Zhang, G. Li, N. A. Rowson, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 2639–2645; c) H. Tang, J. Chen, S. Yao, L. Nie, Y. Kuang, Z. Huang, D. Wang, Z. Ren, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *92*, 548–553; d) Z. Hua, Z. Shuyuan, P. Shuan, L. Gongpu, H. Jianguo, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 945; e) X. Li, Y. Xiong, Z. Li, Y. Xie, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3493–3495; f) X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987–4019; g) Y. Ma, L. Qi, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *335*, 1–10; h) Y. Ma, R. Wang, H. Wang, J. Key, S. Ji, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 9837–9842; i) Q. Peng, Y. Dong, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2174–2175; j) E. Prouzet, F. Cot, C. Boissiere, P. J. Kooyman, A. Larbot, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1553–1556; k) D. G. Shchukin, K. Köhler, H. Möhwald, G. B. Sukhorukov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3310–3314; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3375–3379; l) X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 635–643; m) J. J. Zhu, S. Xu, H. Wang, J. M. Zhu, H. Y. Chen, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 156–159.
- [47] I. E. Rauda, R. Buonsanti, L. C. Saldarriaga-Lopez, K. Benjauthrit, L. T. Schelhas, M. Stefik, V. Augustyn, J. Ko, B. Dunn, U. Wiesner, D. J. Milliron, S. H. Tolbert, *ACS Nano* **2012**, *6*, 6386–6399.
- [48] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 67–81.
- [49] A. K. Srivastava, *Oxide Nanostructures: Growth, Microstructures, and Properties*, Pan Stanford Publishing, **2014**.
- [50] A. Öchsner, A. Shokuhfar, *New Frontiers of Nanoparticles and Nanocomposite Materials, Vol. 4*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [51] a) E. L. Crepaldi, G. J. d. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9770–9786; b) E. L. Crepaldi, G. J. d. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, C. Sanchez, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 9–13.
- [52] S. Cheng, D. Yan, J. T. Chen, R. F. Zhuo, J. J. Feng, H. J. Li, H. T. Feng, P. X. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13630–13635.
- [53] a) D. H. M. Buchold, C. Feldmann, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3489–3492; b) C. E. Fowler, D. Khushalani, S. Mann, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1968–1971; c) A. V. Jovanovic, R. S. Underhill, T. L. Bucholz, R. S. Duran, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3375–3383; d) T. Miyao, K. Minoshima, S. Naito, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2268–2270.
- [54] a) B. D. Anderson, J. B. Tracy, *Nanoscale* **2014**, *6*, 12195–12216; b) A. Cabot, A. P. Alivisatos, V. F. Puentes, L. Balcells, Ò. Iglesias, A. Labarta, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 094419; c) A. Cabot, M. Ibáñez, P. Guardia, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11326–11328; d) R.-K. Chiang, R.-T. Chiang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 369–371; e) Z. Fang, Y. Wang, C. Liu, S. Chen, W. Sang, C. Wang, J. Zeng, *Small* **2015**, *11*, 2593–2605; f) J. Gao, G. Liang, B. Zhang, Y. Kuang, X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1428–1433; g) J. Gao, B. Zhang, X. Zhang, B. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1220–1223; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1242–1245; h) E. González, J. Arbiol, V. F. Puentes, *Science* **2011**, *334*, 1377–1380; i) S. Guo, S. Dong, E. Wang, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4689–4695; j) L. Han, H. Liu, P. Cui, Z. Peng, S. Zhang, J. Yang, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6414; k) J. Hu, M. Chen, X. Fang, L. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5472–5491; l) Z. W. Shan, G. Adesso, A. Cabot, M. P. Sherburne, S. A. Syed Asif, O. L. Warren, D. C. Chrzan, A. M. Minor, A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 947–952; m) Y. Sun, B. T. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 481–485; n) Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, A. P. Alivisatos, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1389–1399.
- [55] C. M. Cobley, Y. Xia, *Mater. Sci. Eng. R* **2010**, *70*, 44–62.
- [56] X. Lu, L. Au, J. McLellan, Z.-Y. Li, M. Marquez, Y. Xia, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1764–1769.
- [57] a) P. H. C. Camargo, Y. H. Lee, U. Jeong, Z. Zou, Y. Xia, *Langmuir* **2007**, *23*, 2985–2992; b) H. Cheng, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 97–99; c) Y. Gao, M. Fan, Q. Fang, W. Han, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 670–678; d) T. Grzyb, A. Gruszczyńska, R. J. Wigiłusz, Z. Sniadecki, B. Idzikowski, S. Lis, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22989–22997; e) X. Huang, M. Wang, M.-G. Willinger, L. Shao, D. S. Su, X.-M. Meng, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7333–7339; f) X. Kang, D. Yang, Y. Dai, M. Shang, Z. Cheng, X. Zhang, H. Lian, P. a. Ma, J. Lin, *Nanoscale* **2013**, *5*, 253–261; g) X. Kang, D. Yang, P. a. Ma, Y. Dai, M. Shang, D. Geng, Z. Cheng, J. Lin, *Langmuir* **2013**, *29*, 1286–1294; h) H. Li, M. Zanella, A. Genovese, M. Povia, A. Falqui, C. Giannini, L. Manna, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4964–4970; i) R. Lv, S. Gai, Y. Dai, F. He, N. Niu, P. Yang, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 998–1008; j) I. T. Sines, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1294–1297; k) I. T. Sines, D. D. Vaughn, A. J. Bicch, C. E. Kingsley, E. J. Popczun, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3088–3093; l) T. Teranishi, M. Sakamoto, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2867–2873; m) X. Xia, C. Zhu, J. Luo, Z. Zeng, C. Guan, C. F. Ng, H. Zhang, H. J. Fan, *Small* **2014**, *10*, 766–773; n) S. Xiong, H. C. Zeng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 949–952; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 973–976; o) Y. Xu, R. Wu, J. Zhang, Y. Shi, B. Zhang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6656–6658; p) Z. Xu, Y. Cao, C. Li, P. a. Ma, X. Zhai, S. Huang, X. Kang, M. Shang, D. Yang, Y. Dai, J. Lin, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3686–3694; q) Z. Xu, P. a. Ma, C. Li, Z. Hou, X. Zhai, S. Huang, J. Lin, *Biomaterials* **2011**, *32*, 4161–4173; r) H. Zhang, L. V. Solomon, D.-H. Ha, S. Honrao, R. G. Hennig, R. D. Robinson, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12596–12599; s) S. Zhuo, Y. Xu, W. Zhao, J. Zhang, B. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8602–8606; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8764–8768.
- [58] a) Z. An, S. Pan, J. Zhang, G. Song, *Dalton Trans.* **2008**, 5155–5158; b) Z. An, J. Zhang, S. Pan, *Dalton Trans.* **2009**, 3664–3667; c) C.-Y. Cao, Z.-M. Cui, C.-Q. Chen, W.-G. Song, W. Cai, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9865–9870; d) X. B. Cao, L. Gu, L. J. Zhuge, W. J. Gao, W. C. Wang, S. F. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 896–902; e) Y. Chang, J. J. Teo, H. C. Zeng, *Langmuir* **2005**, *21*, 1074–1079; f) W. Cheng, K. Tang, Y. Qi, J. Sheng, Z. Liu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1799–1805; g) X.-J. Dai, Y.-S. Luo, W.-D. Zhang, S.-Y. Fu, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3426–3432; h) C.-W. Guo, Y. Cao, S.-H. Xie, W.-L. Dai, K.-N. Fan, *Chem. Commun.* **2003**, 700–701; i) H. Li, Z. Bian, J. Zhu, D. Zhang, G. Li, Y. Huo, H. Li, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8406–8407; j) J. Li, H. C. Zeng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4342–4345; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4416–4419; k) J. Li, H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15839–15847; l) B. Liu, H. C. Zeng, *Small* **2005**, *1*, 566–571; m) Z.-R. Shen, J.-G. Wang, P.-C. Sun, D.-T. Ding, T.-H. Chen, *Chem. Commun.* **2009**, 1742–1744; n) G. Tian, Y. Chen, W. Zhou, K. Pan, Y. Dong, C. Tian, H. Fu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 887–892; o) X. Tian, J. Li, K. Chen, J. Han, S. Pan, Y. Wang, X. Fan, F. Li, Z. Zhou, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3990–3995; p) Y. Wang, Q. Zhu, H. Zhang, *Chem. Commun.* **2005**, 5231–5233; q) Y. Wang, Q. Zhu, H. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1212–1214; r) Z. Wang, L. Wu, M. Chen, S. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11276–11277; s) C.-Y. Wang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4727–4766; t) H. G. Yang, H. C. Zeng, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3492–3495; u) X. M. Yin, C. C. Li, M. Zhang, Q. Y. Hao, S. Liu, L. B. Chen, T. H. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8084–8088; v) H. Yu, J. Yu, S. Liu, S. Mann, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4327–4334; w) J. Yu, H. Yu, H. Guo, M. Li, S. Mann, *Small* **2008**, *4*, 87–91; x) J. Yu, J. Zhang, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5860–5867; y) J. G. Yu, H. Guo, S. A. Davis, S. Mann, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2035–2041; z) X. Yu, J. Yu, B. Cheng, B. Huang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6731–6739.

- [59] a) K. T. Lee, J. C. Lytle, N. S. Ergang, S. M. Oh, A. Stein, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 547–556; b) S. Yin, Y. Zhang, J. Kong, C. Zou, C. M. Li, X. Lu, J. Ma, F. Y. C. Boey, X. Chen, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3831–3838; c) B. L. Ellis, P. Knauth, T. Djenizian, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3368–3397.
- [60] a) C. M. Doherty, R. A. Caruso, B. M. Smarsly, P. Adelhelm, C. J. Drummond, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5300–5306; b) C. M. Doherty, R. A. Caruso, B. M. Smarsly, C. J. Drummond, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2895–2903; c) A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188–1194.
- [61] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1609–1613.
- [62] J. B. Goodenough, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 996–1000.
- [63] J. Liu, T. E. Conry, X. Song, M. M. Doeff, T. J. Richardson, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 885–888.
- [64] Y. Li, Z.-Y. Fu, B.-L. Su, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4634–4667.
- [65] D. Tonti, M. J. Torralvo, E. Enciso, I. Sobrados, J. Sanz, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4783–4790.
- [66] a) J. C. Lytle, H. Yan, N. S. Ergang, W. H. Smyrl, A. Stein, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1616–1622; b) Q. Wang, Z. Wen, J. Li, *J. Power Sources* **2008**, *182*, 334–339; c) Z. Wen, Q. Wang, Q. Zhang, J. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2772–2778.
- [67] a) P. Liu, S. H. Lee, C. E. Tracy, Y. Yan, J. A. Turner, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 27–30; b) J. S. Sakamoto, B. Dunn, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2859–2861; c) S. Wang, S. Li, Y. Sun, X. Feng, C. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2854–2857.
- [68] X. H. Xia, J. P. Tu, J. Y. Xiang, X. H. Huang, X. L. Wang, X. B. Zhao, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2014–2022.
- [69] a) X. H. Huang, J. P. Tu, X. H. Xia, X. L. Wang, J. Y. Xiang, L. Zhang, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1207–1210; b) X. H. Huang, J. P. Tu, X. H. Xia, X. L. Wang, J. Y. Xiang, L. Zhang, Y. Zhou, *J. Power Sources* **2009**, *188*, 588–591; c) X. H. Huang, J. P. Tu, Z. Y. Zeng, J. Y. Xiang, X. B. Zhao, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A438–A441; d) Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, J. L. Yang, Y. B. Chen, S. Y. Guo, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 890–893.
- [70] a) Y.-G. Guo, Y.-S. Hu, J. Maier, *Chem. Commun.* **2006**, 2783–2785; b) H.-G. Jung, S. W. Oh, J. Ce, N. Jayaprakash, Y.-K. Sun, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 756–759; c) I. Moriguchi, Y. Shono, H. Yamada, T. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14560–14565.
- [71] a) N. S. Ergang, J. C. Lytle, H. Yan, A. Stein, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1989–A1995; b) F. Jiao, K. M. Shaju, P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6550–6553; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6708–6711.
- [72] H. Yan, S. Sokolov, J. C. Lytle, A. Stein, F. Zhang, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1102–A1107.
- [73] a) M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suarez, J. M. Coronado, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1231–1257; b) A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758.
- [74] a) O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177; b) A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, *1*, 1–21; c) J.-M. Herrmann, *Catal. Today* **1999**, *53*, 115–129; d) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96; e) A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *108*, 1–35.
- [75] a) X. Li, T. Fan, H. Zhou, S.-K. Chow, W. Zhang, D. Zhang, Q. Guo, H. Ogawa, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 45–56; b) H. Zhou, X. Li, T. Fan, F. E. Osterloh, J. Ding, E. M. Sabio, D. Zhang, Q. Guo, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 951–956.
- [76] J. Poppe, S. G. Hickey, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17123–17141.
- [77] J. Du, X. Lai, N. Yang, J. Zhai, D. Kisailus, F. Su, D. Wang, L. Jiang, *ACS Nano* **2011**, *5*, 590–596.
- [78] a) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7780–7781; b) I. Bannat, K. Wessels, T. Oekermann, J. Rathousky, D. Bahnemann, M. Wark, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1645–1653; c) G. Liu, Z. Chen, C. Dong, Y. Zhao, F. Li, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20823–20828; d) M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2007**, *11*, 401–425; e) S. Wang, Q. Gong, J. Liang, *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 205–208; f) J. C. Yu, G. Li, X. Wang, X. Hu, C. W. Leung, Z. Zhang, *Chem. Commun.* **2006**, 2717–2719; g) H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li, *ACS Nano* **2009**, *4*, 380–386.
- [79] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- [80] K. Tanaka, M. F. V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *187*, 73–76.
- [81] a) R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 178–190; b) H. Gerischer, A. Heller, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 113–118; c) H. P. Maruska, A. K. Ghosh, *Solar Energy* **1978**, *20*, 443–458.
- [82] a) T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* **2001**, *203*, 82–86; b) Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Appl. Catal. B* **2000**, *26*, 207–215.
- [83] a) X. Chen, X. Wang, X. Fu, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 872–877; b) X.-Y. Li, L.-H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Wang, Y. Lu, A. Krief, X.-Y. Yang, B.-L. Su, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *368*, 128–138; c) D. R. Rolison, *Science* **2003**, *299*, 1698–1701; d) X. Wang, J. C. Yu, C. Ho, Y. Hou, X. Fu, *Langmuir* **2005**, *21*, 2552–2559; e) J. G. Yu, Y. R. Su, B. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1984–1990; f) H. Choi, M. G. Antoniou, M. Pelaez, A. A. de La Cruz, J. A. Shoemaker, D. D. Dionysiou, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 7530–7535; g) J. H. Pan, W. I. Lee, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 847–853; h) J. Tang, Y. Wu, E. W. McFarland, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* **2004**, 1670–1671; i) F. Bosc, P. Lacroix-Desmazes, A. Ayrat, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *304*, 545–548; j) Z. Cai, J. Teng, Z. Xiong, Y. Li, Q. Li, X. Lu, X. S. Zhao, *Langmuir* **2011**, *27*, 5157–5164; k) J. I. L. Chen, E. Loso, N. Ebrahim, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5420–5421; l) J. I. L. Chen, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2675–2678; m) J. I. L. Chen, G. von Freymann, V. Kitaev, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1196–1202; n) J. I. L. Chen, G. von Freymann, S. Y. Choi, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1915–1919; o) L.-H. Chen, X.-Y. Li, G. Tian, Y. Li, H.-Y. Tan, G. Van Tendeloo, G.-S. Zhu, S.-L. Qiu, X.-Y. Yang, B.-L. Su, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1452–1456; p) L.-H. Chen, X.-Y. Li, G. Tian, Y. Li, J. C. Rooke, G.-S. Zhu, S.-L. Qiu, X.-Y. Yang, B.-L. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11156–11161; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11352–11357; q) Y. Li, X.-Y. Yang, G. Tian, A. Vantomme, J. Yu, G. Van Tendeloo, B.-L. Su, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3251–3258; r) F. Sordello, C. Duca, V. Maurino, C. Minero, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6147–6149; s) B.-L. Su, A. Vantomme, L. Surahy, R. Pirard, J.-P. Pirard, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3325–3333; t) M. Wu, Y. Li, Z. Deng, B.-L. Su, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1481–1488; u) X.-Y. Yang, A. Leonard, A. Lemaire, G. Tian, B.-L. Su, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2763–2786; v) X.-Y. Yang, Y. Li, G. Van Tendeloo, F.-S. Xiao, B.-L. Su, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1368–1372; w) Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, A. Azione, J.-J. Pireaux, B.-L. Su, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1753–1767.
- [84] a) Q. Dai, L. Y. Shi, Y. G. Luo, J. L. Blin, D. J. Li, C. W. Yuan, B. L. Su, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 295–301; b) J. Yu, J. C. Yu, M. K. P. Leung, W. Ho, B. Cheng, X. Zhao, J. Zhao, *J. Catal.* **2003**, *217*, 69–78.
- [85] a) W. Deng, M. W. Toepke, B. H. Shanks, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 61–65; b) Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, B. L. Su, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1462–1465.
- [86] S. Zhu, D. Zhang, Z. Chen, G. Zhou, H. Jiang, J. Li, *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12*, 2445–2456.

- [87] Y. Zhao, X. Zhang, J. Zhai, J. He, L. Jiang, Z. Liu, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, D. Zhu, *Appl. Catal. B* **2008**, *83*, 24–29.
- [88] a) X. Meng, T. Kimura, T. Ohji, K. Kato, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1894–1900; b) P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *282*, 2244–2246.
- [89] Y. Fu, Z. Jin, W. Xue, Z. Ge, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 2676–2682.
- [90] a) A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649–666; b) O. D. Velez, A. M. Lenhoff, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 56–63; c) Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693–713; d) X. S. Zhao, F. Su, Q. Yan, W. Guo, X. Y. Bao, L. Lv, Z. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 637–648.
- [91] a) J. W. Galusha, C.-K. Tsung, G. D. Stucky, M. H. Bartl, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4925–4930; b) G. Guan, R. Zapf, G. Kolb, V. Hessel, H. Löwe, J. Ye, R. Zentel, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 797–801; c) Y.-J. Lee, S. A. Pruzinsky, P. V. Braun, *Langmuir* **2004**, *20*, 3096–3106.
- [92] a) X. Chen, Z. Li, J. Ye, Z. Zou, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3583–3585; b) E. Vekris, G. A. Ozin, V. Kitaev, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2481–2485; c) Y. Yang, H. Yan, Z. Fu, B. Yang, L. Xia, Y. Xu, J. Zuo, F. Li, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 846–852.
- [93] N. Shi, X. Li, T. Fan, H. Zhou, J. Ding, D. Zhang, H. Zhu, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 172–180.
- [94] X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y. Yang, N. Ma, Y. Liu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1548–1552.
- [95] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **2001**, *293*, 269–271.
- [96] S. Yin, H. Yamaki, M. Komatsu, Q. Zhang, J. Wang, Q. Tang, F. Saito, T. Sato, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2996–3001.
- [97] a) T. Ikeda, T. Nomoto, K. Eda, Y. Mizutani, H. Kato, A. Kudo, H. Onishi, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1167–1173; b) M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, *Catal. Lett.* **2000**, *67*, 135–137; c) H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian, M. Anpo, *Catal. Today* **2003**, *84*, 191–196.
- [98] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler, *Science* **2002**, *297*, 2243–2245.
- [99] a) T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Appl. Catal. A* **2004**, *265*, 115–121; b) J. Xu, B. Yang, M. Wu, Z. Fu, Y. Lv, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15251–15259.
- [100] a) H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5483–5486; b) M. Miyauchi, A. Ikezawa, H. Tobimatsu, H. Irie, K. Hashimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 865–870.
- [101] S.-Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, S. Awatsu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6586–6589.
- [102] a) Y. Huang, Z. Ai, W. Ho, M. Chen, S. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6342–6349; b) F. Lu, W. Cai, Y. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1047–1056; c) S. Rengaraj, S. Venkataraj, C.-w. Tai, Y. Kim, E. Repo, M. Sillanpää, *Langmuir* **2011**, *27*, 5534–5541; d) G. Xi, B. Yue, J. Cao, J. Ye, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5145–5154; e) F. Xu, P. Zhang, A. Navrotsky, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, M. Halasa, B.-L. Su, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5680–5686; f) Y. Zhao, M. Wei, J. Lu, Z. L. Wang, X. Duan, *ACS Nano* **2009**, *3*, 4009–4016.
- [103] a) S. Guo, S. Dong, E. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5485–5492; b) A. Rabis, P. Rodriguez, T. J. Schmidt, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 864–890.
- [104] a) A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688–1691; b) M. Chen, T. Pica, Y.-B. Jiang, P. Li, K. Yano, J. P. Liu, A. K. Datye, H. Fan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6348–6349; c) S. Guo, Y. Fang, S. Dong, E. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17104–17109; d) H.-P. Liang, H.-M. Zhang, J.-S. Hu, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, C.-L. Bai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1540–1543; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1566–1569; e) B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature* **2001**, *414*, 345–352.
- [105] a) Y. Kim, H. J. Kim, Y. S. Kim, S. M. Choi, M. H. Seo, W. B. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18093–18100; b) O. Petrii, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 609–642; c) C. Cui, L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 765–771; d) C. Cui, L. Gan, H.-H. Li, S.-H. Yu, M. Heggen, P. Strasser, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5885–5889; e) C. Cui, L. Gan, M. Neumann, M. Heggen, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4813–4816; f) L. Gan, C. Cui, S. Rudi, P. Strasser, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 236–244; g) L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5423–5430; h) F. Hasché, T.-P. Fellingner, M. Oezaslan, J. P. Paraknowitsch, M. Antonietti, P. Strasser, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 479–483; i) F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15251–15258; j) F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1805–1813; k) S. Koh, J. Leisch, M. F. Toney, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3744–3752; l) S. Koh, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12624–12625; m) S. Koh, C. Yu, P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Power Sources* **2007**, *172*, 50–56; n) Z. Liu, C. Yu, I. Rusakova, D. Huang, P. Strasser, *Top. Catal.* **2008**, *49*, 241–250; o) P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2770–2778; p) M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, B394–B405; q) M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, B444–B454; r) M. Oezaslan, M. Heggen, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 514–524; s) R. Srivastava, P. Mani, N. Hahn, P. Strasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8988–8991; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9146–9149; t) P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 454–460; u) P. Strasser, S. Koh, J. Greeley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3670–3683; v) R. Yang, J. Leisch, P. Strasser, M. F. Toney, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4712–4720; w) N. Menzel, E. Ortel, R. Kraehnert, P. Strasser, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1385–1394.
- [106] C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A273–A276.
- [107] a) A. Kumar, V. Ramani, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, F1207–F1215; b) A. Kumar, V. Ramani, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1516–1525; c) A. Kumar, V. K. Ramani, *Appl. Catal. B* **2013**, *138*–139, 43–50; d) C.-P. Lo, V. Ramani, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6109–6116; e) C.-P. Lo, G. Wang, A. Kumar, V. Ramani, *Appl. Catal. B* **2013**, *140*–141, 133–140; f) J. Parrondo, T. Han, E. Niangar, C. Wang, N. Dale, K. Adjemian, V. Ramani, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 45–50.
- [108] a) X. Zhou, Y. Gan, J. Du, D. Tian, R. Zhang, C. Yang, Z. Dai, *J. Power Sources* **2013**, *232*, 310–322; b) V. Bansal, A. P. O'Mullane, S. K. Bhargava, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1639–1642.
- [109] a) J. Zhao, W. Chen, Y. Zheng, X. Li, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 168–172; b) J. Yang, J. Y. Lee, H.-P. Too, S. Valiyaveetil, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 125–129.
- [110] a) J. Gao, X. Ren, D. Chen, F. Tang, J. Ren, *Scr. Mater.* **2007**, *57*, 687–690; b) M. R. Kim, D. K. Lee, D.-J. Jang, *Appl. Catal. B* **2011**, *103*, 253–260; c) J. Yang, L. Lu, H. Wang, H. Zhang, *Scr. Mater.* **2006**, *54*, 159–162; d) W. Zhang, J. Yang, X. Lu, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7397–7405; e) J. Zhai, M. Huang, Y. Zhai, S. Dong, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 923–928; f) K. J. J. Mayrhofer, V. Juhart, K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3529–3531; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3581–3583; g) F. Cheng, H. Ma, Y. Li, J. Chen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 788–794; h) Q.-S. Chen, S.-G. Sun, Z.-Y. Zhou, Y.-X. Chen, S.-B. Deng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3645–3654; i) R. Minch, M. Es-Souni, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6284–6286; j) H. A. Gasteiger, N. Marković, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J.*

- Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1795–1803; k) F. Ye, J. Yang, W. Hu, H. Liu, S. Liao, J. Zeng, J. Yang, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7479–7486; l) J. W. Hong, S. W. Kang, B.-S. Choi, D. Kim, S. B. Lee, S. W. Han, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2410–2419; m) H. Zhang, M. Jin, J. Wang, M. J. Kim, D. Yang, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10422–10425; n) Q. Yuan, Z. Zhou, J. Zhuang, X. Wang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1491–1493; o) C. M. Sánchez-Sánchez, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, V. Montiel, E. Herrero, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5622–5624; p) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Marković, *Science* **2007**, *315*, 493–497; q) J. Zhang, H. Yang, J. Fang, S. Zou, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 638–644; r) Y.-Y. Chu, Z.-B. Wang, Z.-Z. Jiang, D.-M. Gu, G.-P. Yin, *J. Power Sources* **2012**, *203*, 17–25; s) X. Yu, D. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8094–8096; t) B. Y. Xia, H. B. Wu, X. Wang, X. W. Lou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13934–13937; u) D. Wang, Y. Li, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1044–1060; v) D. Xu, Z. Liu, H. Yang, Q. Liu, J. Zhang, J. Fang, S. Zou, K. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4217–4221; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4281–4285.
- [111] a) Y. Jin, Y. Shen, S. Dong, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8142–8147; b) H. Ye, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4930–4934.
- [112] D. Lee, H. Y. Jang, S. Hong, S. Park, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *388*, 74–79.
- [113] a) X.-W. Zhou, R.-H. Zhang, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5844–5848; b) L. Wang, Y. Yamauchi, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8810–8815; c) H. Zhang, Y. Yin, Y. Hu, C. Li, P. Wu, S. Wei, C. Cai, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11861–11867; d) Y. Hu, Q. Shao, P. Wu, H. Zhang, C. Cai, *Electrochem. Commun.* **2012**, *18*, 96–99; e) S. J. Bae, S. J. Yoo, Y. Lim, S. Kim, Y. Lim, J. Choi, K. S. Nahm, S. J. Hwang, T.-H. Lim, S.-K. Kim, P. Kim, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8820–8825.
- [114] Y. Hu, P. Wu, H. Zhang, C. Cai, *Electrochim. Acta* **2012**, *85*, 314–321.
- [115] a) J. Ge, W. Xing, X. Xue, C. Liu, T. Lu, J. Liao, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17305–17310; b) Z. Liu, B. Zhao, C. Guo, Y. Sun, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *351*, 233–238.
- [116] W. P. Zhou, A. Lewera, R. Larsen, R. I. Masel, P. S. Bagus, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13393–13398.
- [117] a) B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1995**, *343*, 211–220; b) M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2819–2822; c) A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *115*, 421–429.
- [118] a) C. Hu, Y. Guo, J. Wang, L. Yang, Z. Yang, Z. Bai, J. Zhang, K. Wang, K. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4461–4464; b) Y. Jiang, Y. Lu, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 105609; c) Z. Liu, B. Zhao, C. Guo, Y. Sun, F. Xu, H. Yang, Z. Li, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16766–16771; d) Z. Bai, L. Yang, J. Zhang, L. Li, J. Lv, C. Hu, J. Zhou, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 919–922; e) C.-L. Lee, C.-M. Tseng, R.-B. Wu, K.-L. Yang, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 215709; f) W. Wang, B. Zhao, P. Li, X. Tan, *J. Nanopart. Res.* **2008**, *10*, 543–548.
- [119] L. Yang, C. Hu, J. Wang, Z. Yang, Y. Guo, Z. Bai, K. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8581–8583.
- [120] a) G. Centi, S. Perathoner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3851–3878; b) P. Trogadas, T. F. Fuller, P. Strasser, *Carbon* **2014**, *75*, 5–42.
- [121] a) K. Lee, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 507–522; b) J. Liu, G. Cao, Z. Yang, D. Wang, D. Dubois, X. Zhou, G. L. Graff, L. R. Pederson, J.-G. Zhang, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 676–697; c) Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 46–59; d) Y. Shao, J. Sui, G. Yin, Y. Gao, *Appl. Catal. B* **2008**, *79*, 89–99; e) H. Tang, J. H. Chen, Z. P. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, L. H. Nie, Y. F. Kuang, S. Z. Yao, *Carbon* **2004**, *42*, 191–197.
- [122] a) K. P. De Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev.* **2000**, *42*, 481–510; b) Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, N. V. Shikina, A. S. Lisit syn, L. B. Okhlopko, C. N. Barnakov, M. Sakashita, T. Iijima, K. Tadokoro, *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 58–66; c) J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, *Carbon* **2006**, *44*, 3255–3262.
- [123] J.-S. Zheng, X.-S. Zhang, P. Li, X.-G. Zhou, W.-K. Yuan, *Catal. Today* **2008**, *131*, 270–277.
- [124] M. Tsuji, M. Kubokawa, R. Yano, N. Miyamae, T. Tsuji, M.-S. Jun, S. Hong, S. Lim, S.-H. Yoon, I. Mochida, *Langmuir* **2007**, *23*, 387–390.
- [125] M. Takasaki, Y. Motoyama, K. Higashi, S.-H. Yoon, I. Mochida, H. Nagashima, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1524–1533.
- [126] a) C. Vix-Guterl, S. Boulard, J. Parmentier, J. Werckmann, J. Patarin, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 1062–1063; b) Y. D. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 886–891; c) L.-C. Sang, A. Vinu, M.-O. Coppens, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7410–7417.
- [127] a) G. Gupta, D. A. Slanac, P. Kumar, J. D. Wiggins-Camacho, X. Wang, S. Swinnea, K. L. More, S. Dai, K. J. Stevenson, K. P. Johnston, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4515–4526; b) C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5316–5317.
- [128] a) B. Güvenatam, B. Fıçıcılar, A. Bayrakçeken, İ. Eroğlu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1865–1874; b) S.-H. Liu, M.-T. Wu, Y.-H. Lai, C.-C. Chiang, N. Yu, S.-B. Liu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12489–12496; c) S. Song, Y. Liang, Z. Li, Y. Wang, R. Fu, D. Wu, P. Tsiakaras, *Appl. Catal. B* **2010**, *98*, 132–137; d) F. A. Viva, M. M. Bruno, E. A. Franceschini, Y. R. J. Thomas, G. Ramos Sanchez, O. Solorza-Feria, H. R. Corti, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 8821–8826.
- [129] a) G. S. Chai, I. S. Shin, J. S. Yu, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2057–2061; b) F. Su, J. Zeng, X. Bao, Y. Yu, J. Y. Lee, X. S. Zhao, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3960–3967.
- [130] a) C. Galeano, J. C. Meier, V. Peinecke, H. Bongard, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Lu, K. J. J. Mayrhofer, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20457–20465; b) C. Galeano, J. C. Meier, M. Soorholtz, H. Bongard, C. Baldizzone, K. J. J. Mayrhofer, F. Schüth, *ACS Catal.* **2014**, *3*, 3856–3868; c) B. Fang, J. H. Kim, M. Kim, M. Kim, J.-S. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1380–1387.
- [131] a) K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott, *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 137–178; b) L. H. Shu, K. Ueda, I. Chiu, H. Cheong, *CIRP Ann.* **2011**, *60*, 673–693.
- [132] a) M.-O. Coppens in *Fractal Geometry and Applications: A Jubilee of Benoit Mandelbrot*, Vol. 72 (Hrsg.: B. Mandelbrot, M. Lapidus, M. van Frankenhuisen), Proceedings of Symposia in Pure Mathematics, **2004**, S. 507–532; b) M.-O. Coppens in *Multiscale Methods* (Hrsg.: J. Fish), Oxford University Press, Oxford, **2009**, S. 536–560.
- [133] a) A. Arvay, J. French, J. C. Wang, X. H. Peng, A. M. Kannan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 3717–3726; b) J. P. Kloess, X. Wang, J. Liu, Z. Shi, L. Guessous, *J. Power Sources* **2009**, *188*, 132–140; c) R. Roshandel, F. Arbabi, G. K. Moghaddam, *Renewable Energy* **2012**, *41*, 86–95.
- [134] S. Gheorghiu, S. Kjelstrup, P. Pfeifer, M.-O. Coppens in *Fractals in Biology and Medicine*, Springer, Berlin, **2005**, S. 31–42.
- [135] A. Z. Weber, J. Newman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4679–4726.
- [136] a) T. F. Fuller, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1218–1225; b) T. Berning, D. M. Lu, N. Djilali, *J. Power Sources* **2002**, *106*, 284–294; c) S. Mazumder, J. V. Cole, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1503–A1509; d) S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. Van Zee, *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 135–146; e) W.-k. Lee, S. Shimpalee, J. W. Van Zee, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A341–A348; f) S. Um, C. Y. Wang, K. S. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4485–4493; g) P. P. Mukherjee, Q. Kang, C.-Y. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 346–369; h) P. P. Mukherjee, C.-Y. Wang, Q. Kang, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 6861–6875; i) Q. Kang, D. Zhang, S. Chen, *Phys. Fluids* **2002**, *14*,

- 3203–3214; j) X. Shan, H. Chen, *Phys. Rev. E* **1993**, 47, 1815–1819; k) X. Shan, H. Chen, *Phys. Rev. E* **1994**, 49, 2941–2948; l) J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, M. D. Pritzker, *J. Power Sources* **2007**, 173, 277–290; m) P. K. Sinha, C.-Y. Wang, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 7936–7945; n) E. Antolini, *Appl. Catal. B* **2009**, 88, 1–24; o) W. Bi, T. F. Fuller, *J. Power Sources* **2008**, 178, 188–196; p) W. Bi, Q. Sun, Y. Deng, T. F. Fuller, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 1826–1833; q) N. Cabrera, N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **1949**, 12, 163; r) A. Damjanovic, L. S. R. Yeh, J. F. Wolf, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 1945–1950; s) A. Damjanovic, L. S. R. Yeh, J. F. Wolf, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 1951–1954; t) R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1523–A1527; u) J. P. Meyers, R. M. Darling, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A1432–A1442; v) N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, 35, 1175–1177; w) N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.* **1947**, 43, 429–434; x) J. L. Ord, F. C. Ho, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118, 46–51; y) W. Bi, G. E. Gray, T. F. Fuller, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, 10, B101–B104; z) E. L. Redmond, P. Trogadas, F. M. Alamgir, T. F. Fuller, *ECS Trans.* **2013**, 50, 1369–1376; aa) P. Trogadas, T. F. Fuller, *ECS Trans.* **2011**, 41, 761–773; ab) P. Trogadas, T. F. Fuller in *Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology, Vol. 1* (Hrsg.: C. Hartnig, C. Roth), Woodhead Publishing, **2012**, S. 194–218.
- [137] S. Kjelstrup, M.-O. Coppens, J. G. Pharoah, P. Pfeifer, *Energy Fuels* **2010**, 24, 5097–5108.
- [138] a) A. Bejan, *Shape and Structure, from Engineering to Nature*, Cambridge University Press, Cambridge, **2000**; b) D. Tondeur, L. Luo, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59, 1799–1813.
- [139] a) M. Florens, B. Sapoval, M. Filoche, *Comput. Phys. Commun.* **2011**, 182, 1932–1936; b) B. Mauroy, M. Filoche, E. R. Weibel, B. Sapoval, *Nature* **2004**, 427, 633–636; c) B. Sapoval, *Solid State Ionics* **1995**, 75, 269–273.
- [140] D. Christensen, J. Nijenhuis, J. R. van Ommen, M. O. Coppens, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 3601–3618.
- [141] C. D. Murray, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1926**, 12, 207–214.
- [142] a) J. Currie, University of Toronto (Toronto), 2010; b) P. Domachuk, K. Tsioris, F. G. Omenetto, D. L. Kaplan, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 249–260.
- [143] B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman, New York, **1982**.

Eingegangen am 11. Juli 2015

Online veröffentlicht am 9. November 2015

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck