

Universelle Methode zur Herstellung von Aerogelen aus kolloidalen Nanopartikellösungen durch Einfrieren und anschließendes Gefriertrocknen

Axel Freytag, Sara Sánchez-Paradinas, Suraj Naskar, Natalja Wendt, Massimo Colombo, Giamarino Pugliese, Jan Poppe, Cansunur Demirci, Imme Kretschmer, Detlef W. Bahnemann, Peter Behrens und Nadja C. Bigall*

Abstract: In dieser Zuschrift wird über eine universelle Methode zur Herstellung von selbsttragenden Aerogelen aus kolloidalen Nanopartikeln (NP) berichtet. Dafür werden die NP eingefroren und anschließend gefriertrocknet. Das bedeutet, dass die kolloidalen NP ohne vorherige Gelierung (wie bisher bei herkömmlichen Aero- und Kryogel-Verfahren üblich) direkt in trockene, aerogelähnliche monolithische Überstrukturen überführt werden können. Die Anordnung der NP zu einer Überstruktur ist ein rein physikalischer Prozess und dadurch vielfältig einsetzbar, was bedeutet, dass die Kryogelierung auf Edelmetall-, Metallocid- und Halbleiter-NP angewendet werden kann. Die Kryogelierung beeinflusst die Oberflächenchemie oder die NP-Form in der entstehenden Morphologie dabei nicht. Unter idealen Bedingungen sind auch die Volumina und die Formen von gefrorenem NP-Kolloid und Aerogel gleich groß. Dies ermöglicht es, mit der Methode dünne, gleichmäßige Aerogelfilme und andere Geometrien von Aerogelmonolithen herzustellen. Abschließend werden die physikochemischen Eigenschaften der Aerogele diskutiert.

Seit der ersten Aerogelsynthese aus kolloidalen NP im Jahr 2005^[1] besteht ein wachsendes Interesse an diesen selbsttragenden Überstrukturen. Dies hängt im Wesentlichen mit dem großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis dieser Monolithe zusammen, welches ähnlich groß wie das der kolloidalen NP ist, und der Möglichkeit, die NP in makroskopische selbsttragende Monolithe überführen zu können.^[2] Für die Entwicklung eines makroskopischen Materials mit nanoskopischen Eigenschaften ist die Herstellung dieser Art von Aerogelen weithin als technologischer Quantensprung aner-

kannt. Die makroskopischen Monolithe weisen dabei viele der nanoskopischen Eigenschaften auf, wie z.B. die Größenquantisierung für viele verschiedene Quantenpunktbausteine oder Plasmon-Exziton-Wechselwirkung in gemischten Aerogelen.^[3,4] Aktuell werden für die Herstellung von Aerogelen und aerogelähnlichen Strukturen (z.B. Nanoschwämme, Metallschäume usw.)^[5,6] die chemische Gelierung (Sol-Gel), Entgelierung („dealloying“) oder Abscheidetechniken benutzt, um selbsttragende Strukturen herzustellen, gefolgt von anschließenden Trocknungsverfahren oder Matrixentfernung.^[2,5,7–9] Ein entscheidender Nachteil der herkömmlichen Aerogelsynthese ist, dass es sich um einen komplexen, mehrstufigen Prozess handelt,^[2,10,11] weil erst die kolloidalen NP kontrolliert destabilisiert werden müssen, um Hydrogele oder Alkogele zu erhalten,^[12] und erst danach durch sogenannte überkritische Trocknung in Aerogele überführt werden können.^[1,2,12] Dabei ist die nano- und mikroskopische Morphologie sehr stark von der Destabilisierung abhängig, was bedeutet, dass Lösungsmittel, oberflächenwirksame Stoffe, ζ-Potential und besonders die Art der Destabilisierung bzw. das Destabilisierungsmittel erheblichen Einfluss auf die nanoskopische Morphologie besitzen und daher für jedes System die Gelierung angepasst und optimiert werden muss.^[13–17] Die Synthese von Aerogelen kann daher zeitraubend, komplex und teuer sein. Außerdem werden herkömmliche Lyogelierungsverfahren regelmäßig von Synäseeffekten begleitet, welche es sehr schwierig machen, definierte Formen zu synthetisieren. Diese wiederum sind von großem Interesse für mögliche Anwendungen. Es wird daher ein alternativer Syntheseweg basierend auf einem rein physikalischen Prozess gezeigt (siehe Abbildung 1). Durch In-

[*] A. Freytag, Dr. S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, J. Poppe, C. Demirci, Dr. N. C. Bigall
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz Universität Hannover
Callinstraße 3A, 30167 Hannover (Deutschland)
E-Mail: nadja.bigall@pci.uni-hannover.de
A. Freytag, Dr. S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, Prof. Dr. D. W. Bahnemann, Prof. Dr. P. Behrens, Dr. N. C. Bigall
Laboratorium für Nano- und Quantenengineering (LNQE)
Leibniz Universität Hannover
Schneiderberg 39, 30167 Hannover (Deutschland)
Dr. M. Colombo
Nanochemistry Department, Istituto Italiano di Tecnologia
Via Morego, 30, 16163 Genova (Italien)

G. Pugliese
Istituto Italiano di Tecnologia
Via Morego, 30, 16163 Genova (Italien)
N. Wendt, Prof. Dr. P. Behrens
Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover
Callinstraße 9, 30167 Hannover (Deutschland)
I. Kretschmer, Prof. Dr. D. W. Bahnemann
Institut für Technische Chemie, Leibniz Universität Hannover
Callinstraße 3, 30167 Hannover (Deutschland)
Prof. Dr. D. W. Bahnemann
Laboratory for Nanocomposite Materials, Department of Photonics,
Faculty of Physics, Saint-Petersburg State University, Ulianovskaja
street 3, Peterhof, 198504 Saint Petersburg (Russland)
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508972> zu finden.

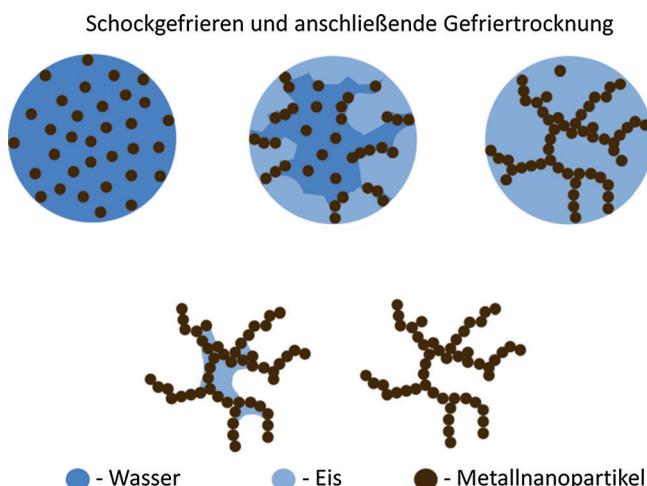


Abbildung 1. Gefriermechanismus (obere Reihe) eines Tropfens Metallnanopartikelkolloid in flüssigem Stickstoff im ungefrorenen (links) sowie gefrorenem Zustand (rechts) und anschließende Entfernung der Eisvorlage (untere Reihe) durch Lyophilisierung.

situ-Schockgefrieren eines wässrigen NP-Kolloids und anschließendes Gefriertrocknen können Aerogelmonolithe erhalten werden, welche aus einem selbsttragenden Netzwerk dünner Blättchen bestehen. Diese wiederum bestehen zu meist aus einer blattähnlichen, zweidimensionalen Anordnung der NP-Bausteine. Der Vorteil dieser Strategie ist die Tauglichkeit für viele verschiedene NP-Systeme, da chemische Selektivität keine Rolle spielt. Unter optimalen Bedingungen können auch das Volumen und die Form des gefrorenen Kolloids beibehalten werden. Zusätzlich können mit dieser Methode dünne, homogene Filme produziert werden.

Durch Schockgefrieren der kolloidalen NP-Lösung, welche als Tröpfchen direkt in flüssigen Stickstoff injiziert wird, und anschließendes Gefriertrocknen der gefrorenen Tropfen können hochporöse und voluminöse Aerogele aus den entsprechenden NP hergestellt werden. Diese selbsttragenden Aerogele weisen Dichten im Bereich von 20 bis 60 mg cm^{-3} auf, was einer relativen Dichte von 0.2% (in Bezug auf den Feststoff) entspricht. Dies liegt im gleichen Bereich, der für herkömmliche NP-Aerogele berichtet wird,^[18] und es entspricht in etwa dem Volumenanteil der NP in der kolloidalen Lösung.

Mit dieser Methode können Aerogele aus Edelmetall-NP sowie Metalloxid-NP und Halbleiter-NP synthetisiert werden. Zum Beispiel sind in Abbildung 2A Lichtbildaufnahmen von Aerogenen zu sehen, welche aus Au-, Ag-, Pd- und Pt-NP, sowie aus Hämatit-NP (Fe_2O_3) und aus Quantenstäbchen (CdS-Stäbchen, welche aus CdSe-Keimen erzeugt wurden, und die bekannt sind für ihre hohe Fluoreszenzquantenausbeute und eine große Stokes-Verschiebung) bestehen.^[19,20] Dies zeigt eine der großen Stärken der Kryogelermethode, nämlich die vielseitige Einsetzbarkeit für viele verschiedene NP-Materialien aus wässriger Lösung. Weiterhin ist das Verfahren auch für viele unterschiedliche Liganden einsetzbar. Beispielsweise konnten mit Citrat, Thioglykolsäure und Mercaptobernsteinsäure bedeckte Pt-NP erfolgreich zu

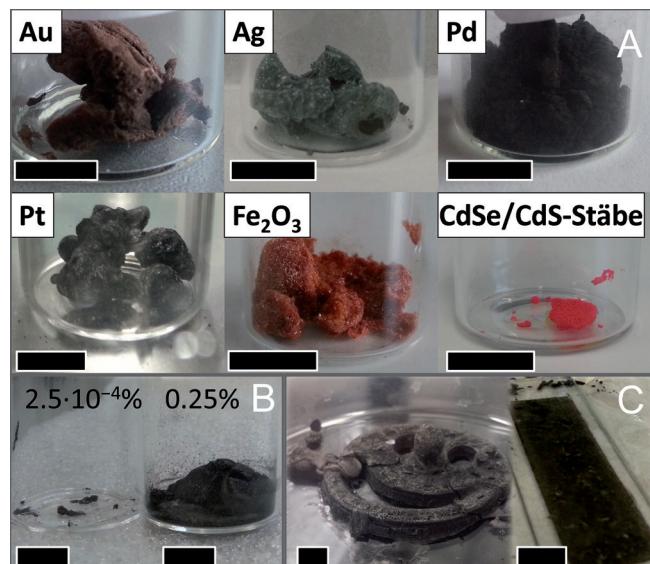


Abbildung 2. A) Lichtbildaufnahmen der Aerogele bestehend aus Au-, Ag-, Pd-, Pt-, Fe_2O_3 -NP und stäbchenförmigen CdSe/CdS-NP (Größenbalken 1 cm). B) Einfluss des NP-Volumenanteils der kolloidalen Lösung auf das resultierende Volumen des Aerogelmonoliths. Beide Monolithe wurden aus 1 mL Pd-Kolloid (Volumenanteil Pd-NP $2.5 \times 10^{-4}\%$ (links) bzw. 0.25% (rechts)) hergestellt. C) Beispiele für die Vielfalt möglicher Formgebung durch das Kryogelerverfahren: rauchendes Smiley in einer Petrischale oder dünne homogene Filme auf Glassubstraten.

Aerogelen angeordnet werden (siehe SI-3 in den Hintergrundinformationen). Beim Einsatz von photolumineszierenden NP, wie z.B. CdSe/CdS-Nanostäbchen (siehe SI-2), muss jedoch auf die Ligandenkonzentration geachtet werden. Die Konzentration sollte niedrig genug sein, um eine ähnliche Morphologie (im Vergleich zu den gezeigten Systemen) zu erhalten, aber dennoch so hoch wie möglich für höchstmögliche Fluoreszenzquantenausbeuten.

Die Aerogele weisen keinerlei Schrumpfung im Vergleich zum gefrorenen Tropfen des Kolloids auf, wenn der Volumenanteil an NP vor dem Einfrieren mindestens 0.1% beträgt (Abbildung 2B). Sofern der Volumenanteil jedoch geringer als 0.1% ist, kann bei den Aerogelen eine klare Schrumpfung bis hin zum Kollabieren der Überstruktur beobachtet werden. Der Erhalt der Form des gefrorenen Kolloids im Aerogel eröffnet interessante Möglichkeiten (Abbildung 2C). Zum Beispiel können dadurch dünne, homogene Filme auf Glasoberflächen gerakelt oder andere gewünschte Formen (siehe „rauchendes Smiley“ in Abbildung 2C links und SI) synthetisiert werden. Dieses Verhalten weist daher einen großen Vorteil gegenüber herkömmlichen Aerogelen (und Xerogelen) auf, da vorher lyogelierte Gele oftmals von Synäreseeffekten begleitet werden^[2,4,7,11,21,22] (was bedeutet, dass die Gele üblicherweise kleiner sind als das eingesetzte Kolloid). Dieser Fakt eröffnet die Möglichkeit, komplexere makroskopische Strukturen zu synthetisieren und damit z.B. für potentielle Industrieanwendung gewünschte Formen zu realisieren.

In Abbildung 3 sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) und Transmissionselektronenmikroskopaufnah-

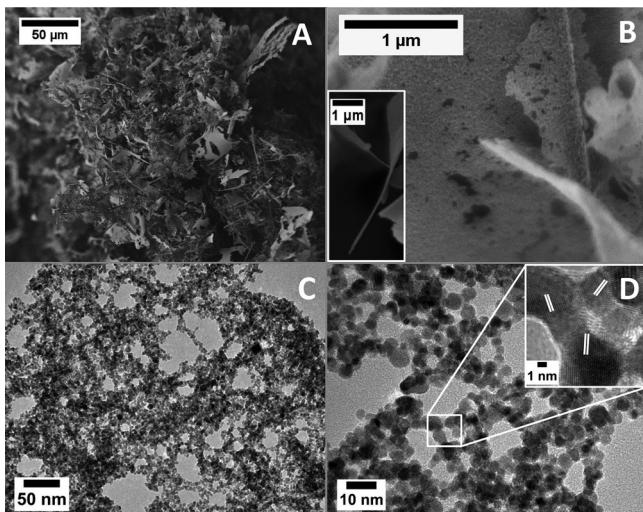


Abbildung 3. Elektronenmikroskopaufnahmen eines Pd-Aerogels. REM-Aufnahmen zeigen das verbundene Netzwerk (A), mit einer höheren Auflösung der dünnen Blättchen (B) sowie deren Dicke (Einschub in B). TEM-Aufnahmen offenbaren Mesoporen innerhalb der Blättchen (C), welche aus zufällig orientierten quasi-sphärischen NP aufgebaut sind (D). Der Einschub in (D) zeigt, dass die NP untereinander direkten Kontakt aufweisen. Die weißen Linien zeigen, dass es sich um die (111)-Facette von Pd handelt (Netzebenenabstand gemessen: 2.2 Å; Literaturwert: 2.246 Å).^[23]

men (TEM) eines Pd-Aerogels in vier verschiedenen Vergrößerungen gezeigt. Allgemein besteht die mikroskopische Struktur der Aerogele aus porösen, nicht geordneten und gut vernetzten 10 bis 100 nm dicken Blättchen mit einer lateralen Ausdehnung bis zu mehreren μm (siehe Einschub in Abbildung 3B) und aus Drähten, welche wiederum aus aufgerollten Blättchen bestehen (siehe SI-4). Die Blättchen, welche das freistehende Gelnetzwerk bilden, sind meistens gekrümmt und weisen eine Rauheit im Nanometerbereich auf. Wie in den TEM-Bildern zu sehen ist (Abbildung 3C,D), liegt die Rauheit in NP-Schichten begründet, welche in blattförmiger, lateraler Anordnung die mesoporösen Strukturen aufbauen.

Im mikroskopischen Bereich sind die Morphologien der Aerogele unterschiedlicher Nanomaterialien allesamt ähnlich, wobei immer ein Netzwerk aus miteinander verbundenen blättchenförmigen NP-Anordnungen und aufgerollten Blättchen beobachtet werden kann. Die beobachteten mikroskopischen Morphologien waren sowohl für unterschiedliche NP-Größen (untersuchte Partikelgrößen von 3.5 nm bis 120 nm), Formen (Sphären und Stäbchen, siehe SI-4, SI-5 und SI-6) als auch Materialien (Au, Ag, Pt, Pd, Hämatit, CdSe/CdS) und Oberflächenliganden (z.B. Citrat, Mercaptopropanosäure, Thioglykolsäure und Chlorid- und Hydroxidionen – sofern die Ligandenkonzentration 1 bis 2 Gew.-% der NP-Konzentration ist, siehe SI-7) immer ähnlich.

Für die Proben von Pd-, Pt- und Hämatit-NPs sowie CdSe/CdS-Nanostäbchen konnte ein Erhalt der Form und Größe der Ausgangspartikel beobachtet werden. Weiterhin sind die Teilchen zufällig orientiert, innerhalb einer Ebene angeordnet und in direktem Kontakt miteinander. Dadurch

formen sie blattähnliche Strukturen mit Zwischenräumen zwischen den Teilchen, was eine hohe Porosität zur Folge hat (siehe Abbildung 3 C,D). Eine Erhöhung der NP-Konzentration (Volumenanteil der NP) im Kolloid führt zu stärkeren Blättchendicken.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass bei den meisten, aber nicht allen verwendeten NP die Form und Größe der Ausgangsteilchen erhalten bleibt. Abweichungen der Kristallitgröße wurden bei Au und Ag beobachtet (siehe SI-4).

Basierend auf den Elektronenmikroskopaufnahmen und der makroskopischen Erscheinung der Aerogele kann folgender Gelierungsmechanismus für die Kryogelierungsmethode postuliert werden (siehe Abbildung 1): Während des Schockgefrierens werden die NP nicht in Eiskristalle eingeschlossen, sondern sammeln sich in den Zwischenräumen an den Grenzflächen der Eiskristalle an. Diese Mechanismustheorie wird dabei durch die Beobachtungen und das postulierte Modell von Zhang et al.^[24] gestützt, die feststellen konnten, dass beim Einfrieren einer NP-Lösung mit genügend großer Gefriergeschwindigkeit die NP nicht in Eiskristalle eingeschlossen werden (was aber stattdessen bei kleinen Gefriergeschwindigkeiten geschieht). Dieser Effekt wird bereits in Techniken wie z.B. dem „directional freezing“ ausgenutzt.^[24,25] Bei der vorgestellten Kryogelierung wird durch Schockgefrieren sehr schnell eine Vielzahl kleiner Eiskristalle erzeugt (nach Moor).^[26] Dabei werden die NP an die Eiskristallgrenzflächen gedrückt, und es entsteht ein kontinuierliches Netzwerk von angeordneten NP zwischen den Eiskristallgrenzflächen. Nach dem Entfernen des Eises bleibt somit eine selbsttragende Überstruktur aus NP zurück, wobei eine Mindestkonzentration an NP notwendig ist, um eine ausreichende mechanische Stabilität zu erhalten. Die Schrumpfungen, die bei niedrigeren NP-Konzentrationen beobachtet wurden, entstehen aufgrund mangelhafter Vernetzung zwischen einzelnen NP und den NP-Blättchen untereinander. Je höher die NP-Konzentration vor dem Schockfrieren ist, desto mehr NP werden anschließend in die Zwischenräume gepresst, und umso stärker wird die Blättchendicke (siehe auch SI-6). Die Eisentfernung bei der Kryogelierung muss über Gefriertrocknung erfolgen, da sonst die Kapillarkräfte der flüssigen Phase das filigrane Netzwerk zerstören würden.

Die bisher größten spezifischen Oberflächen, welche über Stickstoffadsorption und auch über elektrochemische Methoden bestimmt werden konnten, lagen im Bereich von $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($6.4 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$) für Pt-NP-Aerogele mit einem NP-Volumenanteil von 0.025 Vol.-% in der kolloidalen Lösung vor dem Schockgefrieren. Dies liegt in derselben Größenordnung wie die maximale theoretische spezifische Oberfläche für NP dieser Größe (3.5 nm quasi-sphärische Partikel) mit einem Wert von $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die spezifische Oberfläche dieser Aerogele ist damit vergleichbar groß wie von bereits beschriebenen Metallschäumen (9 bis $81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)^[6,27] und (bi)metallischen Aerogenen (46 bis $92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).^[28-30] Die Stickstoffadsorptionsmessungen bestätigten ebenfalls die Anwesenheit von Makro- und Mesoporen (eine detaillierte Diskussion der Stickstoffadsorptions- und elektrochemischen Oberflächenmessungen befindet sich in SI-8). Von den äußeren Abmessungen und den Massen der

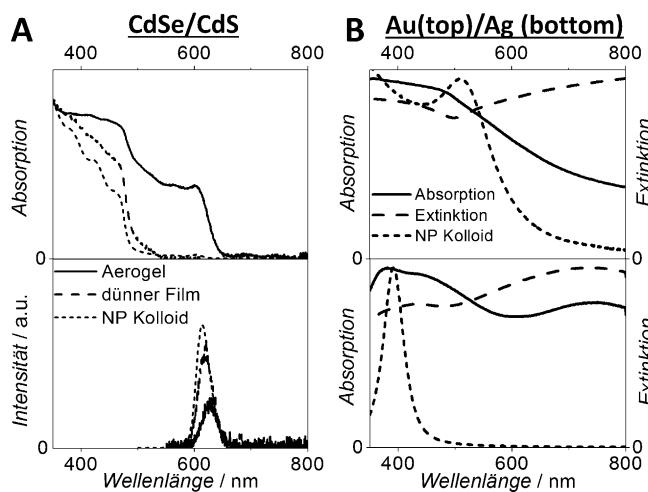


Abbildung 4. A) Spektroskopische Untersuchungen von CdSe/CdS-Aerogelen (oben Absorptions-, unten Emissionsspektrum) aufgenommen in einer Ulbricht-Kugel. B) Absorptions- (durchgezogene Linie) und Extinktionsspektrum (lang gestrichelte Linie) der Aerogele von Au-(oben) und Ag-NP (unten).

Aerogele konnte die Porosität der Aerogele mit 99.4 % für Pd und 99.7 % für Pt, Ag und Au bestimmt werden.

Abbildung 4 hebt einige der spezifischen Eigenschaften von Aerogelen aus unterschiedlichen NP hervor (die detaillierte Diskussion der einzelnen Aerogele befindet sich in SI-9). Zum Beispiel fluoreszieren Aerogelen aus CdSe/CdS-Nanostäbchen (Abbildung 4A), und die Bandkanten von CdSe und CdS sind im Absorptionsspektrum der Aerogele erkennbar. Es wird auch eine Verschiebung der Maxima zu größeren Wellenlängen beobachtet, welche sich durch die Nähe der Partikel zueinander und daraus resultierenden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen begründet. Weiterhin wird eine Verringerung der Quantenausbeute im Vergleich zur wässrigen NP-Lösung beobachtet (von 24 % zu 14 % für dünne Aerogelfilme und 4.8 % für Aerogelmonolithen).

Die Absorptions- und Extinktionsspektren von Au- und Ag-Aerogelen (Abbildung 4B) unterscheiden sich sehr stark im Vergleich zu denen der ursprünglichen Lösungen (siehe SI). Jedoch besitzen die Aerogele bemerkenswerterweise Extinktions- und Absorptionsmaxima, welche auf lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen und Interplasmonkoppungen hindeuten.^[31]

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit, wie Aerogele aus Edelmetall-, Metalloxid- und Halbleiternanopartikeln mittels Schockgefrieren und anschließender Gefriertrocknung hergestellt werden können. Diese Aerogele sind selbsttragende, ungeordnete und hoch voluminöse Strukturen mit einer Partikeldichte ähnlich der ihrer jeweiligen kolloidalen Lösung. Das Kryogelieverfahren kommt dabei ohne jegliches chemisches Geliermittel oder langwierigen Lösungsmittelaustausch bzw. ohne Lösungsmittelentfernung aus. Wenn die Kryogelierung auf Substraten durch Rakeln hergestellt wird, wird eine Orientierung der mikroskopischen Struktur erreicht. Zusätzlich erlaubt die Kryogelermethode eine freie Formgebung, um gewünschte Aerogelformen zu realisieren. Die erhaltenen Aerogele weisen eine hohe spezifische

Oberfläche mit zugänglichen NP-Oberflächen auf. Mit dieser Anordnungsmethode können teilweise die nanoskopischen Eigenschaften der Ausgangsnanopartikel wie z.B. Größenquantisierung (inklusive Photolumineszenz) und plasmonisches Verhalten beibehalten werden. Die entwickelte Prozedur ist einfach, schnell und extrem vielseitig für viele unterschiedliche Materialien, NP-Formen und NP-Oberflächenliganden einsetzbar, und sie ist höchstwahrscheinlich auf nahezu alle wässrigen, kolloidalen NP Systeme anwendbar.

Danksagung

N.C.B., A.F., S.S.-P., S.N. und J.P. danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Projektes NanoMatFutur, Fördernummer 03X5525, für die finanzielle Unterstützung. I.K. und D.W.B. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, SPP1613) für die finanzielle Unterstützung. Wir danken außerdem Dr. Dirk Dorfs und Dominik Hinrichs für die wissenschaftlichen Diskussionen.

Stichwörter: Aerogele · Edelmetall-Nanopartikel · Kryogele · Voluminöse Überstrukturen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1200–1203
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1217–1221

- [1] J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 397–400.
- [2] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22–45; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22–47.
- [3] T. Hendel, V. Lesnyak, L. Kühn, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, L. Borchardt, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1903–1911.
- [4] S. Sánchez-Paradinas, D. Dorfs, S. Friebel, A. Freytag, A. Wolf, N. C. Bigall, *Adv. Mater.* **2015**, 6152–6156.
- [5] B. C. Tappan, S. A. Steiner III, E. P. Luther, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4544–4565; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4648–4669.
- [6] K. S. Krishna, C. S. S. Sandeep, R. Philip, M. Eswaramoorthy, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2681–2688.
- [7] S. Brock, H. Yu in *Aerogels Handbook* (Hrsg.: M. A. Aegerter, N. Leventis, M. M. Koebel), Springer, New York, **2011**, S. 367–384.
- [8] N. Leventis, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 874–884.
- [9] 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.
- [10] H. D. Gesser, P. C. Goswami, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 765–788.
- [11] S. L. Brock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7484–7486; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7620–7622.
- [12] S. S. Kistler, *Nature* **1931**, *127*, 741.
- [13] S. L. Brock, I. U. Arachchige, K. K. Kalebaila, *Comments Inorg. Chem.* **2006**, *27*, 103–126.
- [14] J. L. Mohanan, S. L. Brock, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *40*, 341–350.
- [15] H. Yu, R. Bellair, R. M. Kannan, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5054–5055.
- [16] H. Yu, S. L. Brock, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1563–1570.
- [17] Q. Yao, S. L. Brock, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9985–9992.
- [18] A.-K. Herrmann, P. Formanek, L. Borchardt, M. Klose, L. Giebel, J. Eckert, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1074–1083.

- [19] D. V. Talapin, R. Koeppen, S. Götzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann, H. Weller, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1677–1681.
- [20] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, L. Manna, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2942–2950.
- [21] N. Leventis, C. Chidambareswarapattar, A. Bang, C. Sotiriou-Leventis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 6872–6882.
- [22] A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4839–4841; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4917–4919.
- [23] A. Kern, W. Eysel, Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Deutschland **1993**.
- [24] H. Zhang, I. Hussain, M. Brust, M. F. Butler, S. P. Rannard, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 787–793.
- [25] L. Qian, H. Zhang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, *86*, 172–184.
- [26] H. Moor, *Z. Zellforsch. Mikrosk. Anat.* **1964**, *62*, 546–580.
- [27] D. Walsh, L. Arcelli, T. Ikoma, J. Tanaka, S. Mann, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 386–390.
- [28] 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.
- [29] N. C. Bigall, A.-K. Herrmann, M. Vogel, M. Rose, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, D. Dorfs, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9731–9734; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9911–9915.
- [30] A.-K. Herrmann, P. Formanek, L. Borchardt, M. Klose, L. Giebelner, J. Eckert, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1074–1083.
- [31] W. R. Holland, D. G. Hall, *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 7765–7768.

Eingegangen am 24. September 2015,
veränderte Fassung am 26. Oktober 2015
Online veröffentlicht am 7. Dezember 2015