

# Silicium-Nanokristalle und Silicium-Polymer-Hybridmaterialien: Synthese, Oberflächenmodifikation und Anwendungen

Mita Dasog, Julian Kehrle, Bernhard Rieger\* und Jonathan G. C. Veinot\*

**Stichwörter:**

Hybridmaterialien · Oberflächenfunktionalisierung · Photolumineszenz · Quantenpunkte · Silicium-Nanokristalle



**A**ufgrund der hohen Verfügbarkeit in der Erdkruste und seiner geringen Toxizität im Vergleich zu einigen anderen Halbleitern ist Silicium der Vorreiter in der Elektroindustrie. Daher finden Silicium-Nanokristalle (SiNKs) insbesondere aufgrund ihrer einzigartigen optoelektronischen Eigenschaften ein hohes Interesse in der Halbleiterindustrie und sie haben das Potenzial, die toxischen Quantenpunkte (Elemente der Gruppen II–VI und III–V) zu substituieren. Dennoch erhielten SiNKs wegen ihrer geringeren Photolumineszenz (PL)-Quantenausbeuten, einer schwierig zu erzielenden monodispersen Partikelverteilung und ihrer Oxidationsanfälligkeit nicht dieselbe Aufmerksamkeit wie ihre schwermetallhaltigen Analoga. Daher wurde vermehrt an der Funktionalisierung von SiNK-Oberflächen geforscht und die genannten Faktoren im Wesentlichen verbessert. Vor diesem Hintergrund fassen wir in diesem Aufsatz die neuesten Entwicklungen in der Funktionalisierung von SiNK-Oberflächen, beschriebene SiNK/Polymer-Hybridmaterialien und deren Anwendungen in den Bereichen Sensorentwicklung, Leuchtdioden, Katalyse und Akkumulatoren zusammen.

## 1. Einleitung

Halbleiter-Quantenpunkte (QDs, quantum dots) sind photolumineszierende Materialien, deren Emissionseigenschaften durch Ändern der Größe,<sup>[1]</sup> Form,<sup>[2]</sup> Zusammensetzung<sup>[3]</sup> und Dotierung<sup>[4]</sup> variiert werden können. Seit ihrer Entdeckung vor dreißig Jahren, haben QDs die Nanotechnologie aufgrund ihrer faszinierenden optoelektronischen Eigenschaften revolutioniert und unterschiedliche Anwendungen in den Naturwissenschaften, Ingenieurwissenschaften und der Medizin hervorgebracht. Folglich wurden Quantenpunkte unter anderem für Anwendungen wie Solarzellen,<sup>[5]</sup> LEDs,<sup>[6]</sup> Katalyse,<sup>[7]</sup> biologische Bildgebung,<sup>[8]</sup> magnetische Materialien,<sup>[9]</sup> Sensoren,<sup>[10]</sup> Bioassays,<sup>[11]</sup> Lasertechnologie<sup>[12]</sup> und Quantencomputing<sup>[13]</sup> hergestellt und getestet. Hauptsächlich sind QDs aus Halbleitern der Gruppen II–VI und IV–VI und III–V zusammengesetzt. Unglücklicherweise sind in solchen QDs toxische Schwermetalle wie Cadmium, Blei, Quecksilber und Arsen sowie seltene Elemente wie Indium und Selen enthalten. Das Bewusstsein für die schädlichen Auswirkungen von toxischen Schwermetallen und deren Verwendung in Konsumgütern wird immer mehr durch Gesetze und Richtlinien gestärkt. Durch die Richtlinie 2011/65/EU („Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten“) wird beispielsweise der Einsatz solcher Elemente limitiert oder verboten. Somit konnten sich auch alternative Quantenpunkte etablieren, die nicht toxisch und in ausreichender Menge vorhanden sind.

Wir leben in einer technologisch hoch entwickelten Welt, welche durch die Nutzung/Verwendung von Silicium (Si) ermöglicht wurde. Während Silicium in Bulkform die Mikroelektronikindustrie seit über einem halben Jahrhundert dominiert hat, zeigt es bei Raumtemperatur keine Photolumineszenz und findet daher fast ausschließlich außerhalb opti-

## Aus dem Inhalt

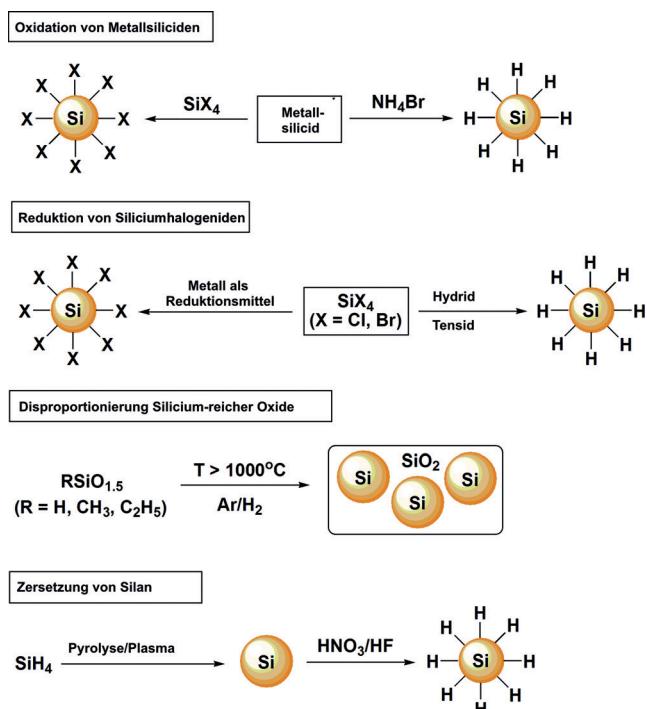
1. Einleitung	2367
2. Oberflächen mit Monolagen	2368
3. SiNK-Polymer-Hybridmaterialien	2373
4. Anwendungen	2377
5. Zusammenfassung und Ausblick	2380

scher Anwendungen seinen Nutzen. Erst vor 25 Jahren, mit der Entdeckung von porösem Silicium (*p*-Si) durch Canham,<sup>[14]</sup> begann die Erforschung von nanostrukturiertem Si und dessen Verwendung aufgrund seiner optischen Eigenschaften.<sup>[15]</sup> Heute ist ein breites Spektrum an Verfahren der SiNK-Herstellung bekannt. Die am häufigsten verwendeten Methoden können generell in verschiedene Reaktionen, wie die Reduktion von Siliciumhalogeniden,<sup>[16]</sup> Oxidation von Metallsiliciden,<sup>[17]</sup> thermische Disproportionierung von siliciumreichen Oxiden<sup>[18]</sup> und Zersetzung von Silan oder Disilan<sup>[19]</sup> unter Verwendung von Plasma oder Wärme eingeteilt werden (Schema 1). Andere Verfahren, wie die magnesiotherme Reduktion,<sup>[20]</sup> die thermische Zersetzung von Silicium-Vorstufen in überkritischem Fluid<sup>[21]</sup> und Ätzen<sup>[22]</sup> oder mechanochemisches Mahlen von Bulk-Silicium zu Si-Nanokristallen mit einer Kugelmühle<sup>[23]</sup> wurden ebenfalls berichtet. Diese Methoden sowie ihre Vor- und Nachteile wurden vor kurzem in einem Artikel zusammengefasst und werden hier daher nicht weiter behandelt.<sup>[24]</sup>

Die meisten Verfahren ergeben SiNKs mit Hydrid-, Halogen- oder Oxidoberfläche.<sup>[25]</sup> Hydrid- und Halogen-Ober-

[\*] Dr. M. Dasog  
Division of Chemistry and Chemical Engineering  
California Institute of Technology  
1200 East California Boulevard, Pasadena, CA 91125 (USA)

J. Kehrle, Prof. Dr. B. Rieger  
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie  
Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
E-Mail: rieger@tum.de  
Prof. Dr. J. G. C. Veinot  
Department of Chemistry, University of Alberta  
11227 Saskatchewan Drive, Edmonton, Alberta T6G 2G2 (Kanada)  
E-Mail: jveinot@ualberta.ca



**Schema 1.** Allgemeine Verfahren zur Herstellung von SiNKs.

flächen sind anfällig gegenüber Oxidation, und die Nanokristalle sind in organischen Lösungsmitteln schlecht dispergierbar. Daher werden weitere Modifikationen zur Passivierung der SiNK-Oberflächen benötigt, um eine höhere Kom-

patibilität mit verschiedenen Medien zu erhalten. Herkömmliche QDs besitzen eine Kern-Hülle-Struktur mit hoher Kristallinität und einer breiten Bandlücke des Kerns. Dies führt dazu, dass die Exzitonen auf den Kern beschränkt und somit von Oberflächendefekten separiert sind, weshalb die Wahrscheinlichkeit der Rekombination erhöht ist.<sup>[26]</sup> Die bekannten Herstellungsverfahren für SiNKs führen jedoch nicht zu Strukturen mit den genannten Eigenschaften. Daher müssen SiNKs typischerweise nach ihrer Synthese mit organischen Liganden funktionalisiert werden. Diese Oberflächenmodifikationen ermöglichen die Herstellung von Nanomaterialien mit einer Vielzahl an funktionellen Gruppen und verbesserten Eigenschaften. In diesem Aufsatz sind aktuelle Arbeiten zur Funktionalisierung von SiNK-Oberflächen (verbesserte Dispergierbarkeit und Stabilität) sowie deren Auswirkungen auf die Photolumineszenz (PL), die resultierenden Quantenausbeuten und Anwendungen zusammengefasst.

## 2. Oberflächen mit Monolagen

Die kovalente Anbindung von funktionellen Schichten auf Bulk-Silicium begann mit der Pionierarbeit von Linford und Chidsey. In ihrer bahnbrechenden Arbeit untersuchten sie Reaktionen von 1-Alkenen und 1-Alkinen mit Hydrid-terminierten Si(111)- und Si(100)-Oberflächen.<sup>[27]</sup> In den folgenden Jahrzehnten wurden ähnliche Methoden für die Funktionalisierung von porösem Silicium und freistehenden Si-Nanokristallen beschrieben.<sup>[28]</sup> Während bereits zahlreiche Vorschriften erarbeitet wurden, wie Si-C-, Si-O- und Si-N-



Mita Dasog promovierte 2014 bei Jonathan Veinot an der University of Alberta, Kanada, über die Entwicklung von Synthesemethoden und die Analyse der optoelektronischen Eigenschaften von Silicium-basierten nano- und mikroskaligen Systemen. Derzeit forscht sie im Rahmen eines Postdoktorats (NSERC-Stipendium) am California Institute of Technology in der Gruppe von Prof. Nathan Lewis über die Wechselwirkungen von Licht mit Halbleitern.



Bernhard Rieger studierte Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München und promovierte dort 1988. Nach Forschungsaufenthalten an der University of Massachusetts in Amherst und in der Kunststoffforschung der BASF AG habilitierte er 1995 in Tübingen. Noch im selben Jahr wurde er Ordinarius am Institut für Materialien und Katalyse der Universität Ulm. 2006 folgte er einem Ruf an die TU München an den WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie und wurde darüber hinaus Direktor des Instituts für Siliciumchemie.



Julian Kehrle schloss sein Chemiestudium 2012 als Master of Science ab und promovierte zurzeit am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie bei Prof. Rieger, in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Veinot im Rahmen der IRTG 2022. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese und Herstellung neuer SiNK-Hybridmaterialien.



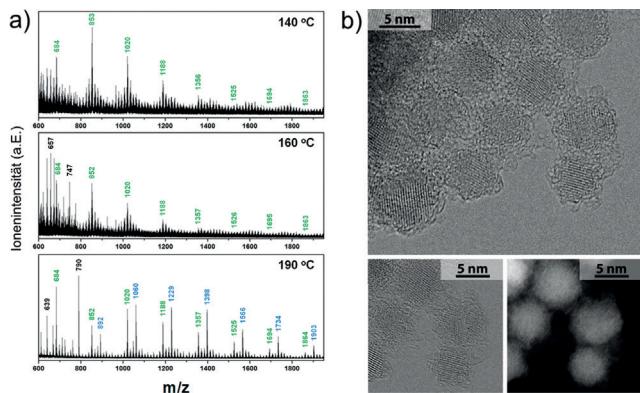
Dr. Veinot ist Professor am Department Chemie der University of Alberta. Seine Forschungen gelten der Herstellung, Modifizierung und Untersuchung von Nanomaterialien und optoelektronischen Polymeren. Besonders herauszuheben ist, dass sein Team eine Herstellungsmethode für maßgeschneiderte SiNKs entwickelt hat, die weltweit an sieben Arbeitskreisen genutzt wird. Er ist ehemaliger Chair der Chemical Society of Canada Materials Science Division, Associate Editor des Canadian Journal of Chemistry und Canadian Director der Alberta/Technical University of Munich International Graduate School for Hybrid Functional Materials.

Bindungen gebildet werden können,<sup>[24,25]</sup> wurde die Oberflächenfunktionalisierung über Si-S-Bindungen erst vor kurzem beschrieben.<sup>[29]</sup> Dennoch gelten Si-C-gebundene Monolagen seit langem als bevorzugte Oberfläche. Im Folgenden werden die jüngsten Fortschritte in der Reaktivität von Hydrid- und Halogen-Oberflächen der Si-Nanokristalle diskutiert.

## 2.1. Hydrosilylierung

Hydrosilylierung beschreibt die Addition einer Si-H-Bindung an C-C-Mehrfachbindungen und wird typischerweise durch Einsatz von Wärme,<sup>[30]</sup> Licht,<sup>[31]</sup> Radikalinitiatoren,<sup>[32]</sup> Übergangsmetallkatalysatoren,<sup>[33]</sup> Lewis-Säuren<sup>[34]</sup> oder Plasmonen<sup>[35]</sup> durchgeführt. Die thermisch initiierte Hydrosilylierung ist weit verbreitet; sie läuft unabhängig von der Partikelgröße und -form ab und erfordert keinen Einsatz eines Katalysators, der die Produkte verunreinigen und die Eigenschaften somit verschlechtern könnte. Des Weiteren wird durch die thermische Hydrosilylierung die Oberfläche effizient bedeckt. Der allgemein akzeptierte Mechanismus der Reaktion beinhaltet die thermisch initiierte homolytische Spaltung der Si-H-Bindungen und die Bildung von Silyradikalen, welche anschließend mit terminalen C-C-Mehrfachbindungen reagieren.

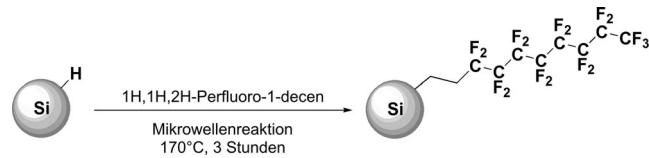
Bis auf einige Ausnahmen<sup>[36]</sup> wurden Reaktionen dieser Art typischerweise in purem Monomer (Alken/Alkin) durchgeführt. Bis vor kurzem wurde angenommen, dass durch diese Methode der Funktionalisierung oberflächlich angebundene Monoschichten entstehen. Im Jahr 2014 konnten Yang et al. anhand von Dodecen-funktionalisierten SiNKs eindeutig zeigen, dass thermische Hydrosilylierung zur Oligomerisierung des Monomers führt. Des Weiteren wurde berichtet, dass der Oligomerisierungsgrad mit der Sauerstoffkonzentration, Reaktionstemperatur und Monomerkonzentration ansteigt.<sup>[37]</sup> Unter Verwendung von NALDI-Massenspektrometrie (nanostructure-assisted laser desorption/ionization) wurden Dodecen-Oligomere mit bis zu 7 Wiederholungseinheiten auf der SiNK-Oberfläche gefunden



**Abbildung 1.** a) NALDI-Massenspektren von SiNKs funktionaliert bei unterschiedlichen Temperaturen. b) Helffeld- (oben, unten links) und Dunkelfeld-STEM-Bilder (unten rechts) von Alkyl-passivierten SiNKs auf Graphen. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der American Chemical Society.<sup>[37,38]</sup>

(Abbildung 1a). In Übereinstimmung mit diesem Bericht veröffentlichten Panthani et al. Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Abbildungen von Alkyl-stabilisierten Si-Nanokristallen, die mittels thermischer Hydrosilylierung erhalten wurden. Die TEM-Aufnahmen wurden unter Verwendung eines Graphenfilms gewonnen und zeigen eindeutig, dass organische Liganden um die SiNK-Oberflächen angeordnet sind (Abbildung 1b).<sup>[38]</sup> Verständlicherweise trägt die thermisch induzierte Oligomerisierung zur Erhöhung der Stabilität und PL-Quantenausbeuten der SiNKs bei.<sup>[39]</sup> Demgegenüber stellen die langen, elektrisch isolierenden Alkylketten eine Hürde für mögliche optoelektronische Anwendungen dar.

Zur Verbesserung der Oxidationsstabilität behandeln Qian et al. SiNK-Oberflächen mit perfluorierten Alkenen.<sup>[40]</sup> Die Propfung wurde thermisch in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt (Schema 2). Laut den Autoren bietet dieses

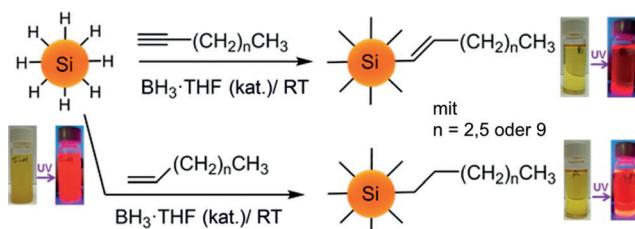


**Schema 2.** Synthese von Perfluorodecyl-funktionalisierten SiNKs. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der American Chemical Society.<sup>[40]</sup>

Verfahren eine einfache und „grüne“ Alternative zur Modifizierung von SiNK-Oberflächen. Des Weiteren konnten sie einen Anstieg der absoluten PL-Quantenausbeute demonstrieren, welcher aus der geringen Frequenz der C-F-Streckmodi resultiert, wodurch strahlungslose Relaxationsprozesse verringert werden. Zudem berichteten die Autoren von einer höheren Stabilität gegenüber Oxidation und besserer PL-Stabilität der Perfluorodecyl-funktionalisierten SiNKs im Vergleich zu deren wasserstoffhaltigen Homologen. Ähnliche Arbeiten der gleichen Gruppe implizieren, dass die Einführung von Heteroatomen (d.h. C-X-Bindungen mit X = S oder F) zwischen Oberfläche und Alkyl- bzw. Arylgruppen zu verbesserten absoluten PL-Quantenausbeuten führt. Dieser Effekt ergibt sich vermutlich aus der damit verbundenen Senkung der C-X-Schwingungsfrequenz.<sup>[41]</sup>

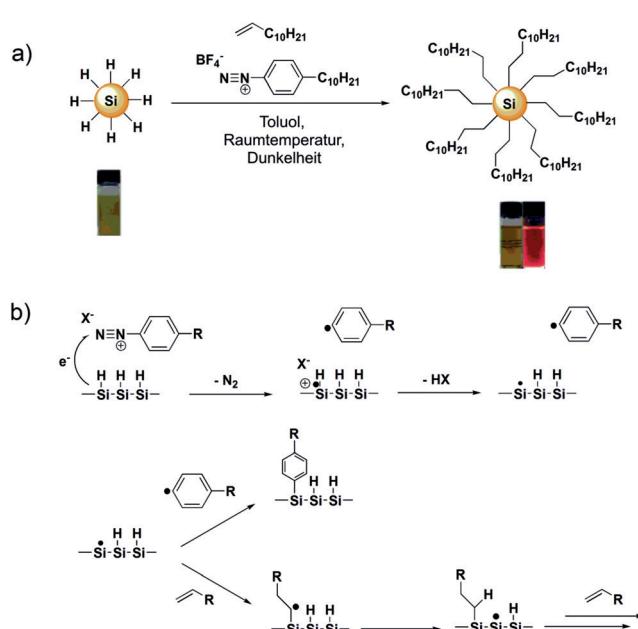
Bis auf wenige Ausnahmen<sup>[42]</sup> benötigt die thermische Hydrosilylierung hohe Reaktionstemperaturen, weshalb fast ausschließlich hochsiedende Alkene und Alkine auf SiNK-Oberflächen gebunden werden können. Daneben existiert die photochemische Hydrosilylierung als Alternative, deren Einsatzfähigkeit allerdings durch größenabhängige Reaktivität der SiNKs, Intoleranz gegenüber funktionellen Gruppen, wie auch die benötigten langen Reaktionszeiten limitiert ist.<sup>[43]</sup> Wie die photochemische Reaktion verläuft die Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierung bei Raumtemperatur. Unglücklicherweise gehen damit Probleme einher, sodass Verunreinigungen und Katalysatorreste schlecht abgetrennt werden können und die Eigenschaften der Nanokristalle negativ beeinflusst werden.<sup>[44]</sup> Aufgrund dessen wurden neue Methoden benötigt, die eine Funktionalisierung

der Oberfläche bei milden Bedingungen erlauben. Vor kurzem modifizierten Purkait et al. SiNK-Oberflächen durch Boran-katalysierte Hydrosilylierung bei Raumtemperatur.<sup>[45]</sup> Hierbei erfolgte der Einsatz verschiedener Alkene und Alkine (Schema 3) mit einer Oberflächenbedeckung von bis zu 96 %.



**Schema 3.** Boran-katalysierte Hydrosilylierung auf SiNK-Oberflächen. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der American Chemical Society.<sup>[45]</sup>

Höhlein et al. berichteten von einer Diazoniumsalz-basierten Methode zur Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen auf SiNK-Oberflächen, die bei Raumtemperatur abläuft (Schema 4).<sup>[46]</sup> Während Diazoniumsalze bisher fast



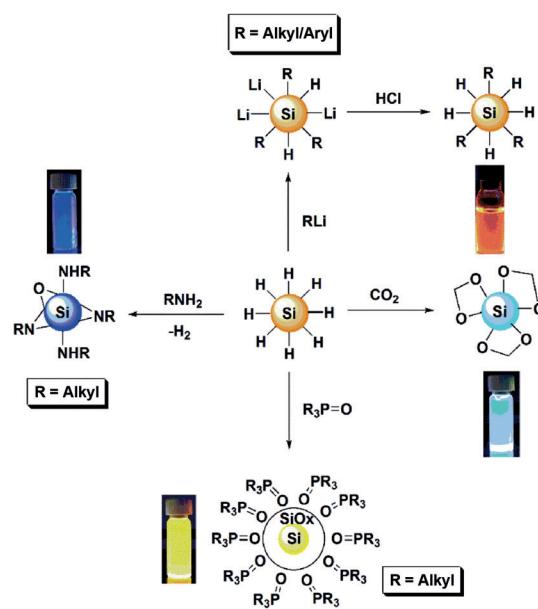
**Schema 4.** a) Funktionalisierung von SiNKs durch Diazoniumsalz-induzierte Hydrosilylierung. b) Vorgeschlagener Mechanismus der Reaktivität von Diazoniumsalzen mit SiNK-Oberflächen. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[46]</sup>

ausschließlich genutzt wurden, um Arylgruppen auf Bulk-Silicium anzubinden,<sup>[47]</sup> ist ihr Einsatz als Radikalstarter bisher nur von porösem Silicium bekannt.<sup>[48]</sup> Zusätzlich fanden die Autoren heraus, dass das Substitutionsmuster der Diazoverbindung einen entscheidenden Einfluss auf die Funktionalisierung hat. Diazoniumsalze mit elektronenziehenden Gruppen führten zu einer schnelleren Funktionali-

sierung und zugleich zu höheren Oberflächenbedeckungen als unsubstituierte. Des Weiteren wurde demonstriert, dass die Diazoniumfunktionalisierung tolerant gegenüber einigen funktionellen Gruppen ist. So können Verbindungen wie Vinylaurat, Methylmethacrylat, Trimethylsilylacetylen und Chlordimethyl(vinyl)silan anhand von Diazoniumsalzen mit den SiNK-Oberflächen umgesetzt werden. Zusätzlich zeigten die Autoren, dass Chlordimethyl(vinyl)silan-funktionalisierte SiNKs eine weitere Funktionalisierung mit Alkoholen, Silanolen und Organolithiumreagentien zulassen.<sup>[49]</sup>

## 2.2. Alternative Reaktionen auf der Silicium-Hydridooberfläche

Obwohl Hydrosilylierung die hauptsächlich eingesetzte Herangehensweise zur Oberflächenfunktionalisierung von SiNKs ist, wurden in der Literatur weitere Methoden beschrieben (Schema 5). Während Hydrosilylierung bei SiNKs



**Schema 5.** Reaktion von Hydrid-terminierten SiNKs mit Lithiumorganometallen, CO<sub>2</sub>, Alkylaminen und alkalierten Phosphinoxiden. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung von John Wiley and Sons und der American Chemical Society.<sup>[53,54]</sup>

zu Nanopartikeln mit Photolumineszenz führen, welche aus der Rekombination von Exzitonen über einen Bandlückenmechanismus hervorgerufen wird, resultieren die in diesem Abschnitt beschriebenen optischen Eigenschaften zumeist aus Emission, die von Oberflächendefekten oder anderen Oberflächenwechselwirkungen hervorgerufen werden.

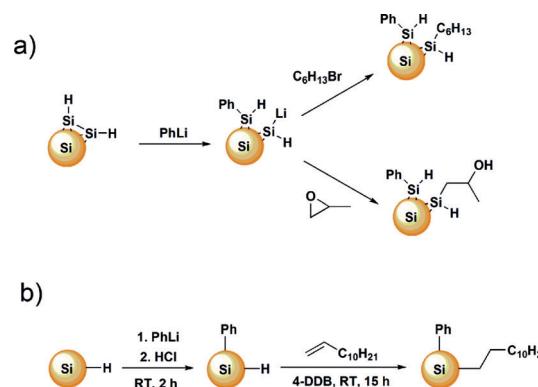
Entsprechend der in Schema 5 dargestellten Reaktion konnten Hydrid-terminierte SiNKs direkt mit Aminen umgesetzt und somit Si-N-Bindungen gebildet werden.<sup>[50]</sup> Jedoch führt diese Reaktion zu einer unvollständig passivierten Oberfläche, woraufhin Oxidation die Folge ist. Die Oxidation und Aminogruppen auf der Oberfläche führen zu einer blauen Photolumineszenz, die von der Oberflächenspezies ausgeht und partikelgrößenunabhängig ist.<sup>[51,52]</sup> Daneben

führt  $\text{CO}_2$  bei Drücken über 10 bar und Temperaturen von über 100°C zur Ausbildung einer Acetaloberfläche. So funktionalisierte Nanokristalle emittieren im blau-grünen Wellenlängenbereich.<sup>[53]</sup> Längere Reaktionszeiten führen zu einem Zerfall der Acetalgruppen. Durch Abspaltung von Formaldehyd werden SiNKs mit oxidiertener Oberfläche erhalten, die zur Aggregation neigen. Des Weiteren wurde gezeigt, dass Hydrid-terminierte SiNKs analog zu molekularen Silanen mit Phosphanoxiden reagieren und die entsprechenden dreifach substituierten Phosphane bilden.<sup>[53]</sup> Die Durchführung der Reaktion unter Standardbedingungen führt durch Oxidation der reduzierten Phosphane zu den entsprechenden Phosphanoxiden, welche die zuvor oxidierten SiNKs in organischen Lösungsmitteln stabilisieren. Die optischen Eigenschaften der Phosphanoxid-stabilisierten und oxidierten SiNKs zeigen ein komplexes Verhalten, da sowohl Bandlückenübergang als auch Oberflächendefekte bei der Erzeugung von Photolumineszenz eine Rolle spielen. Generell wurde herausgefunden, dass die relativen PL-Quantenausbeuten von Hydrid-terminierten SiNKs, welche mit Aminen,  $\text{CO}_2$  und Phosphanoxid umgesetzt wurden, im Vergleich zu den hydrosilylierten Produkten erhöht sind, wenngleich diese aufgrund von Oberflächendefekten photobleichen (Abbildung 2).<sup>[53]</sup>

Höhlein et al. präsentierte eine konsekutive Studie, in der Hydrid-funktionalisierte SiNK direkt mit Lithiumorganen reagierten. Die Reaktion lief über die Spaltung von Si-Si-Bindungen ab. Somit bildeten sich zu gleichen Teilen Si-Li und Si-R Spezies auf der SiNK-Oberfläche (Schema 6a).<sup>[54]</sup> Die dargestellte Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab und erlaubt eine weitere Funktionalisierung der Si-H Bindungen zur Darstellung gemischter Monolagen (Schema 6b).

### 2.3. Halogenierte SiNK-Oberflächen

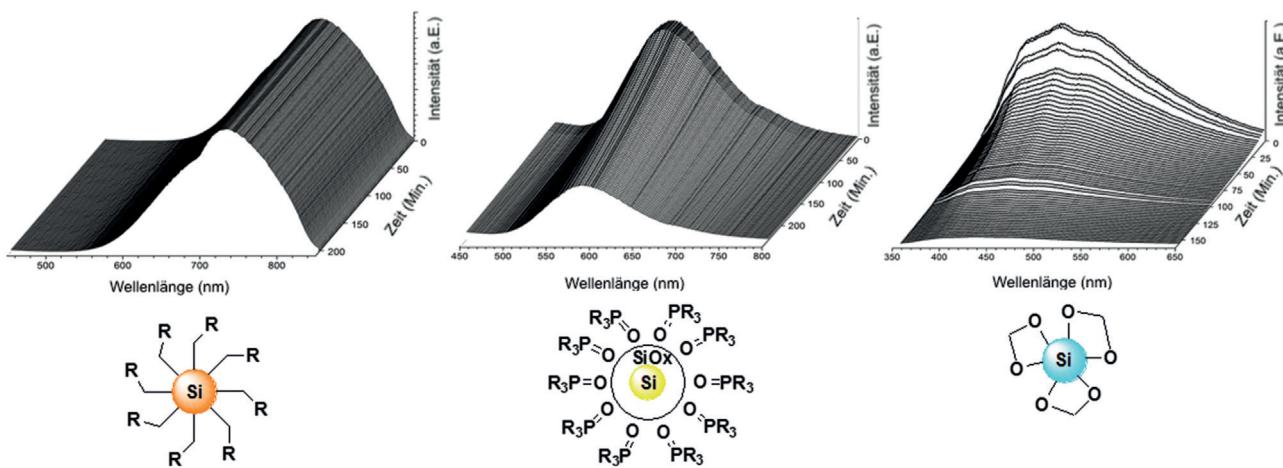
Aufgrund der hohen Reaktivität von Silicium-Halogen-Bindungen (Si-X; X = Cl, Br) wird in den meisten Synthese-protokollen vorgesehen, die SiNKs *in situ* weiter umzusetzen. Hierbei sind neben dem Einsatz von Grignard-Reagentien



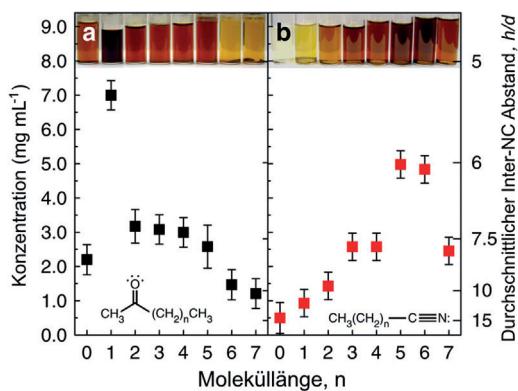
**Schema 6.** a) Reaktion von SiNKs mit Phenyllithium und Nachweis der anschließenden Reaktionen der Si-Li-Gruppen. b) Reaktion von SiNKs mit Phenyllithium und anschließende Reaktionen der Si-H-Gruppen mit Dodecen zur Herstellung einer gemischten Oberfläche. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[54]</sup>

und Lithiumorganen eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten der Funktionalisierung bekannt; beispielsweise sei die direkte Umsetzung mit Alkoholen, Silanolen oder Aminen genannt. Die Grundlagen hierzu wurden bereits in anderen Beiträgen zusammengefasst.<sup>[24,25]</sup>

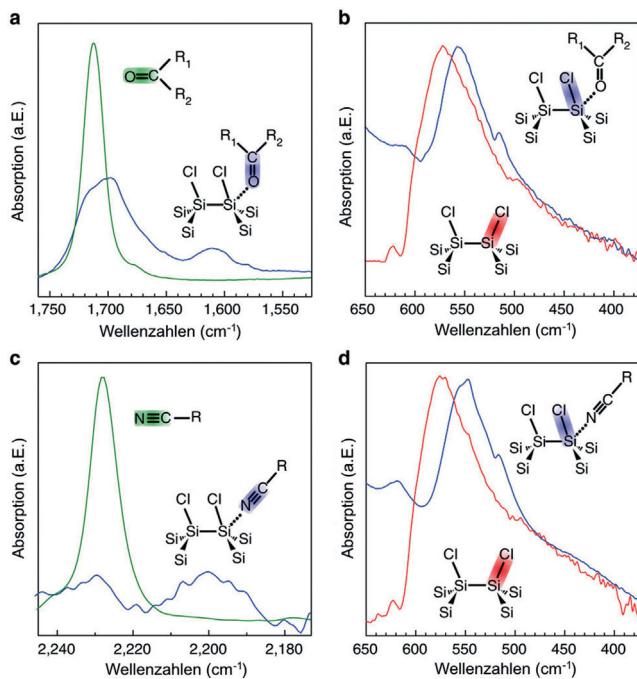
Einen bedeutenden Beitrag in diesem Bereich der Oberflächenfunktionalisierung der SiNKs konnten zuletzt Wheeler et al. liefern. Diese stellten in einem nicht-thermischen Plasmareaktor Chlorid-terminierte SiNKs durch Zersetzung von  $\text{SiCl}_4$  in Gegenwart von Wasserstoff her und stabilisierten die Si-Cl-Bindung durch hypervalente Wechselwirkungen mit harten Donormolekülen wie *n*-Alkanonen und Alkannitriilen (Abbildung 3).<sup>[55]</sup> Durch ATR-IR-Experimente konnten Verschiebungen in den Strettschwingungen der Carbonyl-, Nitril- und Chlorsilan-Banden beobachtet werden, die eine Wechselwirkung der Donormoleküle mit den SiNKs beweisen (Abbildung 4). Weiterhin wurde demonstriert, dass die Stabilität der Kolloiddispersion von der Donorstärke abhängt und die oberflächengebundenen Gruppen interessanterweise labil sind.



**Abbildung 2.** Photostabilität von SiNKs funktionalisiert mit Dodecyl-, Trioctylphosphanoxid- und Acetalgruppen. Die SiNKs wurden zum Vergleich jeweils 150 min bestrahlt. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der American Chemical Society.<sup>[53]</sup>



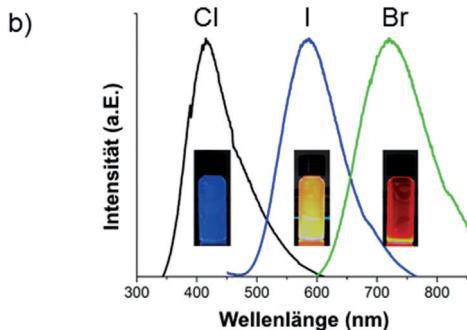
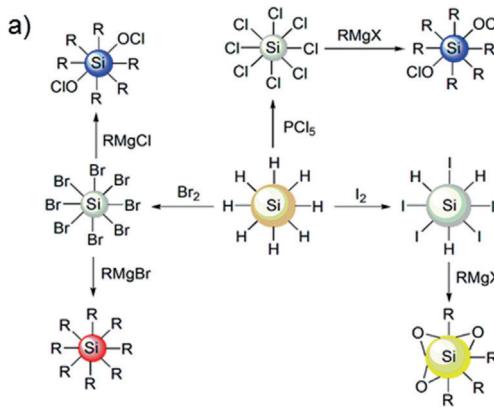
**Abbildung 3.** Konzentration Chlorid-terminierter SiNKs als Funktion der Moleküllänge  $n$  der stabilisierenden Gruppen: a)  $n$ -Alkanon und b)  $n$ -Alkannitrit. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der Nature Publishing Group.<sup>[55]</sup>



**Abbildung 4.** ATR-FTIR-Spektren zeigen die hypervalenten Wechselwirkungen von Ketonen und Nitrilen mit Chlorid-terminierten SiNKs. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der Nature Publishing Group.<sup>[55]</sup>

Während in den meisten Fällen halogenierte SiNKs hauptsächlich *in situ* erhalten und umgesetzt wurden, beschäftigten sich einige Studien mit dem Ziel, SiNK-Oberflächen definiert mit Halogenen zu funktionalisieren. Von Bansal et al. wurden bereits Ergebnisse zur Chlorierung/Alkylierung von Si(111)- und Si(100)-Oberflächen gezeigt, in denen eine gut geordnete Oberfläche erhalten wurde.<sup>[56]</sup> Die Chlorierung wurde durchgeführt, indem die Silicium-Oberfläche in Gegenwart von Benzoylperoxid bei Temperaturen über 90 °C mit  $\text{PCl}_5$  behandelt wurde.

Eine vergleichbare Reaktivität konnte auf SiNK-Oberflächen gezeigt werden.<sup>[57]</sup> Ein wesentlicher Unterschied ist,

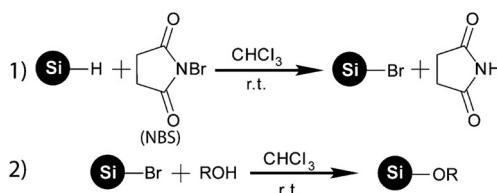


**Abbildung 5.** a) Halogenierung und anschließende Alkylierung von Hydrid-terminierten SiNKs und b) PL-Spektren von alklylierten SiNKs erhalten aus halogenierten Oberflächen. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der American Chemical Society.<sup>[58]</sup>

dass die Reaktion der SiNKs bereits bei Raumtemperatur und ohne Radikalinitiator abläuft (Abbildung 5a). Allerdings sollte erwähnt werden, dass die SiNKs durch den Einsatz von  $\text{PCl}_5$  oberflächlich geätzt und nach längerer Zeit vollständig aufgelöst werden können, weshalb eine präzise Reaktionsführung nötig ist.<sup>[58]</sup> Ebenso wie die Chlorierung mit  $\text{PCl}_5$  kann eine Bromierung von Hydrid-terminierten SiNKs mit elementarem Brom bei Raumtemperatur durchgeführt werden, wenngleich das anisotrope Ätzen der SiNKs noch schneller abläuft. Die Herstellung von Iod-terminierten SiNKs erfolgt durch die Zugabe von elementarem Iod zu Hydrid-terminierten SiNKs. Hierbei kann die Oberfläche allerdings nicht vollständig modifiziert werden. Die Ausbildung von Si–X (X = Cl, Br, I) wurde mit Raman- und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie verfolgt.

Halogenau austausch konnte anhand von Brom-terminierten SiNKs mit Grignard-Reagentien der Form  $\text{RMgCl}$  gezeigt werden. Alkyl-funktionalisierte SiNKs, die aus Chlor-, Brom- oder Iod-funktionalisierten SiNKs gewonnen wurden, zeigten blaue, rote bzw. orangegelbe Photolumineszenz (Abbildung 5b). Während die rote Photolumineszenz von einem Bandlückenübergang (bestätigt durch langlebige angeregte Zustände) führt, wurden die blaue und orangegelbe Photolumineszenz wahrscheinlich durch Oberflächendefekte hervorgerufen. Dies wurde durch ihre Lebensdauer im Nanosekundenbereich nachgewiesen.

In weiteren Studien gelang es Bell et al., Hydrid-terminierte SiNKs mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) bei Raum-



**Schema 7.** Bromierung von Hydrid-terminierten SiNKs mit NBS und anschließende Alkoxylierung. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.<sup>[59]</sup>

temperatur zu funktionalisieren (Schema 7).<sup>[59]</sup> Im Anschluss erfolgte eine Funktionalisierung mit Alkoholen. Auch in dieser Studie wurden rot photolumineszierende Silicium-Nanopartikel erhalten.

Bei der Halogenierung von SiNKs ist zu beachten, dass Rückstände, wie Chlor-basierte Verunreinigungen, die optischen Eigenschaften verändern. Restliche Chloridgruppen auf der Oberfläche von SiNKs können zu der charakteristischen blauen Photolumineszenz führen. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass Spuren von Oxychlorid-Gruppen zur Emission von großenunabhängiger, blauer Photolumineszenz führt, welche auf Oberflächendefekten basiert.<sup>[58]</sup> Im Gegensatz dazu zeigen gut passivierte Alkyl-funktionalisierte SiNKs, die über die bromierte Zwischenstufe erhalten wurden, großenabhängige Photolumineszenz, welche auf der Rekombination von Exzitonen durch Bandlückenübergängen beruht.

Kürzlich wurden diverse Studien veröffentlicht, in denen Chloridoberflächen als reaktive Plattformen für die Anbindung diverser Amine beschrieben wurden. Li et al. und Wang et al. konnten zeigen, dass die Anbindung unterschiedlich substituierter Arylamine einen Einfluss auf das Photolumineszenzmaximum hat (Abbildung 6).<sup>[60,61]</sup> Der Ursprung derartiger Photolumineszenz ist bisher nicht aufgeklärt. Allerdings konnte gezeigt werden, dass der in unserer Gruppe beschriebene Solvatochroismus vergleichbar zu den Charge-Transfer-Zuständen bei Siliciumoxynitriden ist. PL-Charakteristika Amin-funktionalisierter Oberflächen resultieren aus

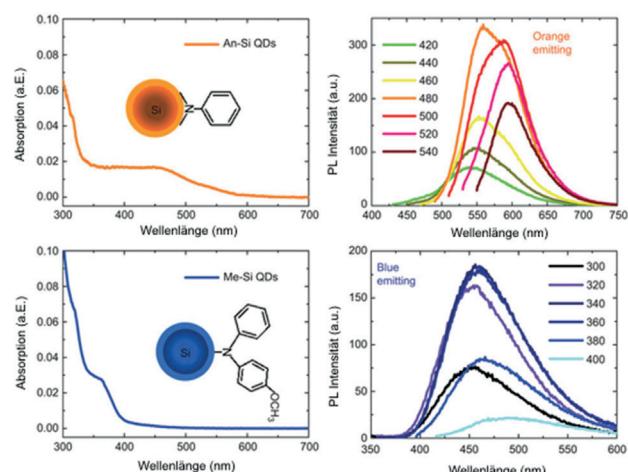
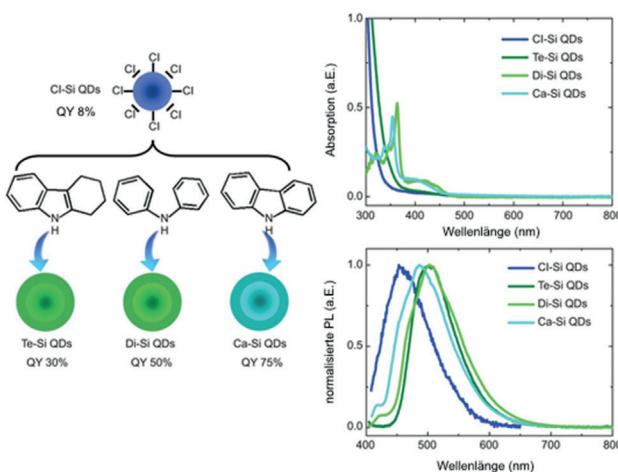
kurzen angeregten Lebensdauern ( $\sim 5$  ns) und erlauben hohe Quantenausbeuten (75%).

Zhai et al. nutzten chlorierte SiNKs, um D-Mannose oder L-Alanin direkt an die Oberfläche zu binden und wasserlösliche SiNKs zu erhalten (Abbildung 7).<sup>[62]</sup> Diese Route eröffnete einen neuen Weg zur Anbindung von Zuckern und Aminosäuren an SiNKs. Zudem zeigten die Autoren die Aufnahme und PL-Emission der Mannose- und Alaninfunktionalisierten SiNKs in MCF-7-Zellen.

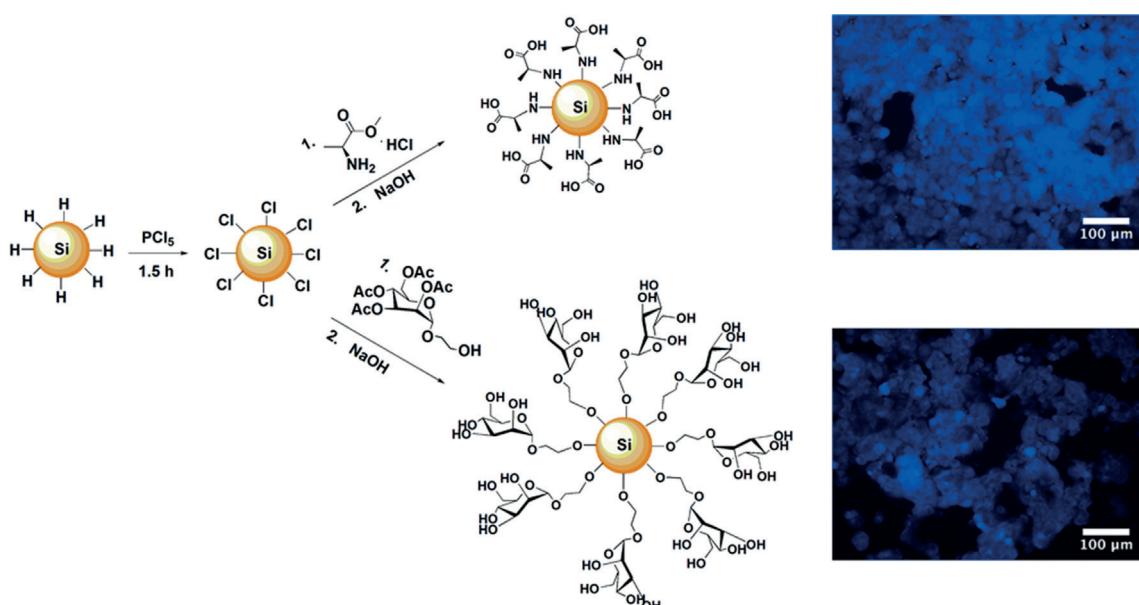
### 3. SiNK-Polymer-Hybridmaterialien

SiNK-Polymer-Hybridmaterialien sind von besonderem Interesse, da die Eigenschaften beider Materialien individuell eingestellt und kombiniert werden können. Zusätzlich sorgen Synergien zwischen den einzelnen Komponenten für einzigartige Charakteristika der Hybridmaterialien. Für binäre (z. B. CdSe, InP, PbTe),<sup>[63]</sup> ternäre (z. B. CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>)<sup>[64]</sup> und quaternäre (Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>)<sup>[65]</sup> Quantenpunkten wurde bereits einige Hybridmaterialien beschrieben. Demgegenüber befindet sich die Entwicklung von SiNK-Polymer-Hybridnen noch am Anfang, was teilweise aus der geringen Verfügbarkeit von definierten SiNKs resultierte.

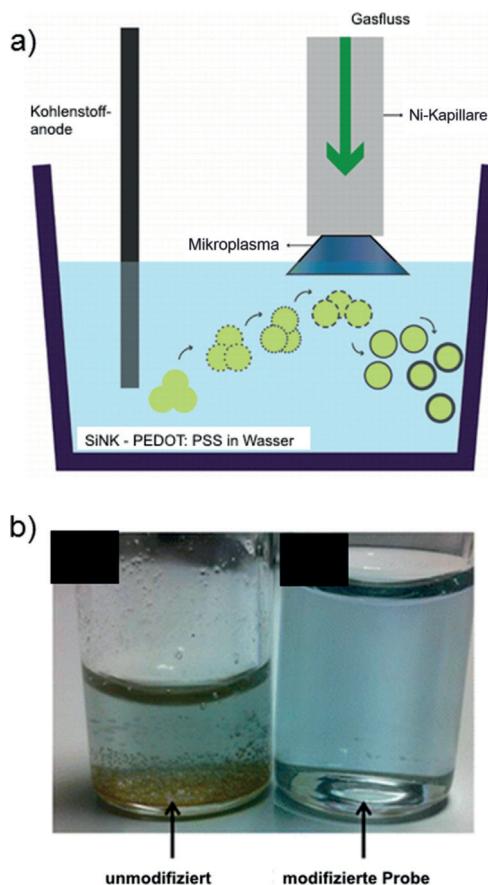
Das physikalische Mischen der Komponenten ist im Rahmen der Hybridmaterialienherstellung eine einfache Methode, wie beispielsweise von Liu et al. gezeigt wurde.<sup>[66]</sup> So wurde Poly-3-hexylthiophen (P3HT), ein in optoelektronischen Anwendungen weit verbreitetes Polymer, mit Hydrid-terminierten SiNKs vermischt und als Prototyp für Photovoltaikanwendungen getestet. Obwohl der Ansatz vielversprechend war, führte Agglomeration der Partikel zu inhomogenen Filmen und zu einer geringen Performance dieser Prototypen. Um diese Inhomogenität zu vermeiden entwickelten Mitra et al. eine bei Atmosphärendruck durchführbare Mikroplasma-Technik, die es erlaubt, SiNKs mit Poly(3,4-ethylendioxythiophen)-Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) zu bedecken (Abbildung 8a).<sup>[67]</sup> Dadurch konnten die SiNK-Oberflächen gleichmäßig mit Polymer



**Abbildung 6.** Absorptions- und Emissionsspektren von Arylamin-funktionalisierten SiNKs. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der Nature Publishing Group.<sup>[61]</sup>



**Abbildung 7.** Synthese von Alanin- und Mannose-funktionalisierten SiNKs und Fluoreszenzbilder von MFC-7-Zellen, welche mit SiNKs der jeweiligen funktionellen Gruppe inkubiert wurden. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.<sup>[62]</sup>



**Abbildung 8.** a) Mikroplasma-Apparatur zur Beschichtung von SiNKs mit PEDOT:PSS und b) Bilder von SiNKs vor und nach der Mikroplasmaparbehandlung. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der American Chemical Society.<sup>[67]</sup>

beschichtet werden, wodurch die Stabilität gegen Oxidation, die Dispergierbarkeit in Wasser (Abbildung 8b) und die Photolumineszenz verbessert wurden. Hessel et al. nutzten nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen Alken-funktionalisierten SiNKs mit Polymaleinsäure (Abbildung 9a) zur Stabilisierung von Dispersionen.<sup>[68]</sup> Die hydrophoben SiNKs wurden im Kern der gebildeten Mizellen eingekapselt und die wasserdispergierbaren Materialien *in vivo* getestet. Die Hybrid-Mizellen wurden als photolumineszierend (Abbildung 9b) und stabil über einen großen pH-Bereich beschrieben. Die Ionenstärke des Hybridsystems war groß genug, um die Nieren zu umgehen, aber auch klein genug, um für längere Zeit in der Blutbahn zu verweilen. Aufgrund dieser Eigenschaften können diese amphiphilen Materialien zu attraktiven Systemen für biologische Anwendungen gezählt werden.

Wenngleich nicht-kovalente Wechselwirkungen ein großes Anwendungspotential im Bereich der Nanomaterial-Polymer-Hybride haben, kann sich deren geringe Langzeitstabilität als Problem herausstellen. Daher wird erwartet, dass kovalent gebundene Polymere Homogenität, Ladungstransport und Langzeitstabilität erhöhen. Beispielsweise konnten Yang et al. zeigen, dass ein hergestelltes SiNK-Polystyrol-Hybridmaterial (Abbildung 10a) gute chemische Stabilität, Prozessierbarkeit in Lösung und Photolumineszenz aufweist.<sup>[69]</sup> Die Herstellung des Hybridmaterials erfolgte über die thermisch induzierte Autoinitiation von Polystyrol. Die gebildeten Styrolradikale können Hydrid von der Oberfläche abstrahieren wodurch ein Silylradikal gebildet wird. Dieses initiiert nun die Polymerisation von Styrol von der SiNK-Oberfläche. Mit diesem Hybridmaterial stellten die Autoren lumineszierende Filme, Mikrofasern und beschichtete optische Fasern her (Abbildung 10b-d). Daneben berichteten Dung et al. von einem ähnlich hergestelltes SiNK/Polystyrol-System, welches bis 250°C thermisch stabil war und als Ma-

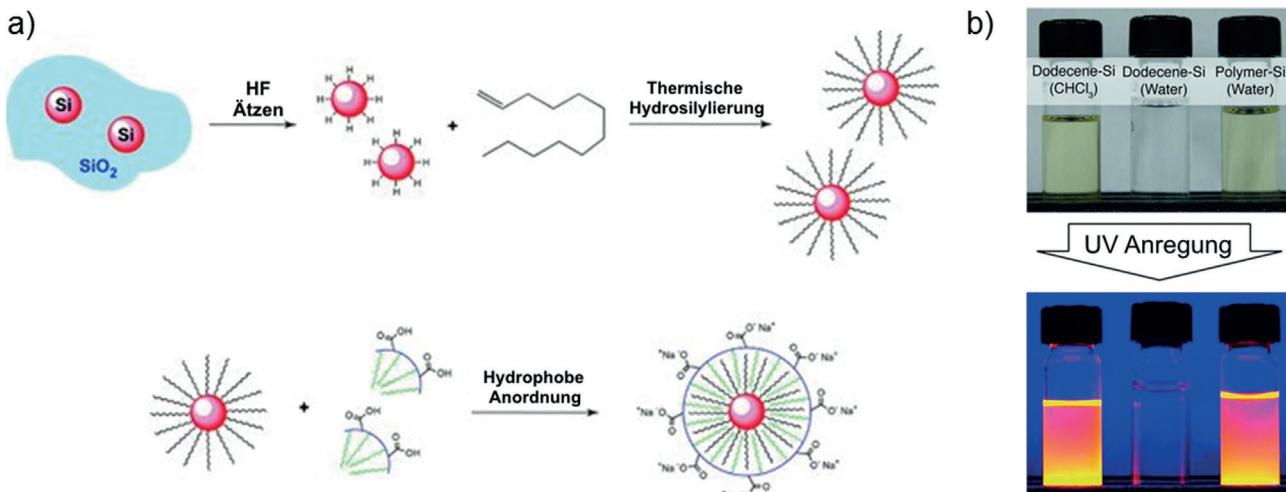


Abbildung 9. a) Herstellung eines SiNK-Polymaleinsäure-Hybridmaterials. b) Bilder von Gläsern mit der SiNK-Dispersion unter Tageslicht und bei Bestrahlung mit UV-Licht (350 nm). Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[68]</sup>

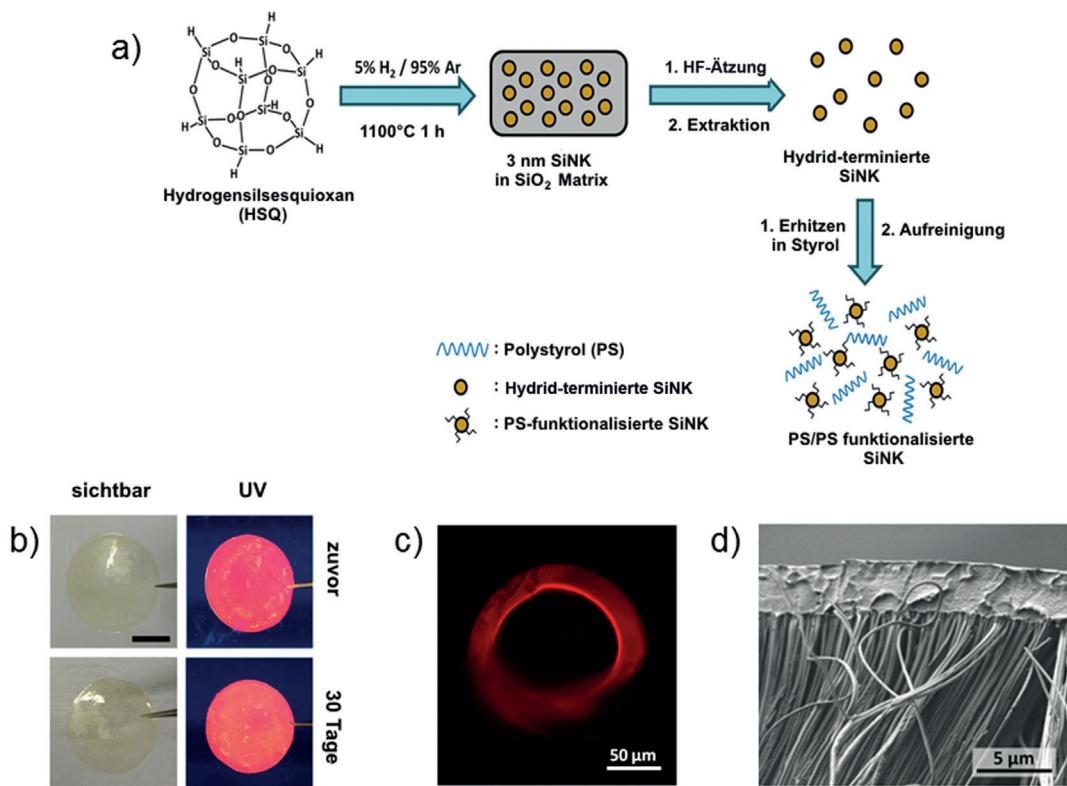
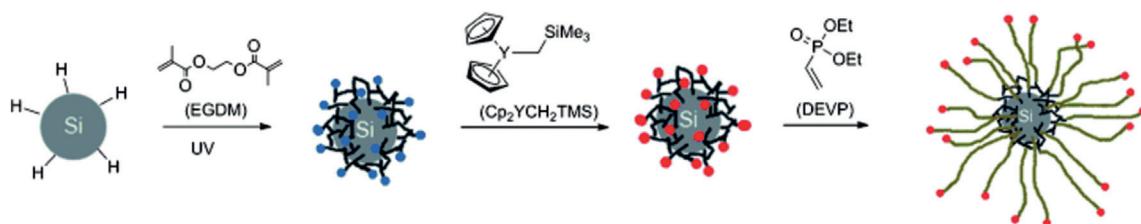


Abbildung 10. a) Synthese des SiNK-Polystyrol-Hybridmaterials. b) Chemische Stabilität von freien SiNK-Polystyrolfilmen in gesättigter NaOH-Lösung. c) Photolumineszierende optische Faser, die mit dem SiNK-Polystyrol-Hybridmaterial beschichtet wurde. d) REM-Bild von SiNK-Polystyrol-Mikrofasern nach Entfernen des porösen Aluminiumoxid-Templats. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[69]</sup>

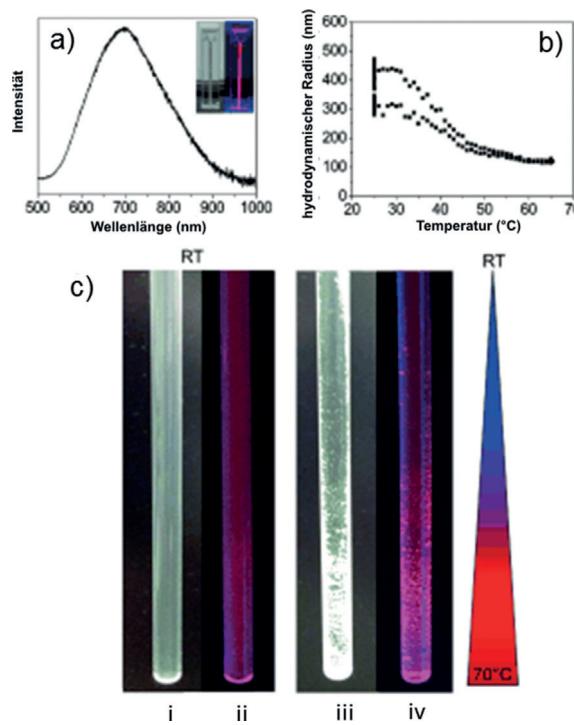
terial zum Einfangen von elektrischen Ladungen in Prototypen, wie Metall-Isolator-Halbleiter-Apparaten und Dünnschicht-Feldeffekttransistoren, getestet wurde.<sup>[70]</sup> Choi et al. synthetisierten SiNK-Polystyrol-Hybridmaterialien mit unterschiedlichen Nanopartikel- und Polymerkonzentrationen.<sup>[71]</sup> Sie demonstrierten eine Veränderung des Brechungsindex der durch Schleuderbeschichtung hergestellten Filme mit Veränderung der SiNK-Konzentrationen.

Während gewöhnliche kohlenwasserstoffbasierte Polymere wie Polystyrol durch einfache thermische Hydrosilylierung auf der SiNK-Oberfläche angebracht werden können, werden für einige funktionelle Polymere alternative Methoden benötigt. Vor kurzem wurde in unserer Gruppe die oberflächeninitiierte Gruppentransferpolymerisation zur Herstellung Polydiethylvinylphosphonat(PDEVP)-funktionalisierter SiNKs beschrieben (Schema 8).<sup>[72]</sup> Zunächst wurde



**Schema 8.** Synthese von PDEVP-funktionalisierten SiNKs. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[72]</sup>

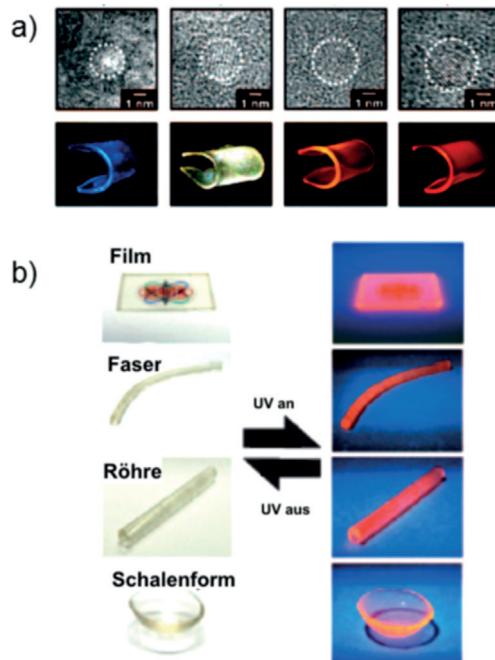
die Hydrid-terminierte Oberfläche der SiNKs durch photo-initiierte Hydrosilylierung mit Ethylenglycoldimethacrylat (EGDM) funktionalisiert. Die freien Methacrylatgruppen wurden daraufhin als Anker für den Gruppentransferkatalysator (z. B.  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{Cp}$  = Cyclopentadienyl) genutzt, welcher im Anschluss Diethylvinylphosphonat polymerisiert. Das resultierende Material ist wasserdispergierbar und zeigt Photolumineszenz (Abbildung 11 a). Die wesentli-



**Abbildung 11.** a) Photolumineszenzspektrum von PDEVP-funktionalisierter SiNKs bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm (innen: Abbildung der PDEVP-SiNK-Dispersion unter sichtbarem Licht und UV-Licht). b) DLS-Messung des LCST-Effekts der PDEVP-SiNKs in Wasser. c) Dispersion von PDEVP-SiNKs bei Raumtemperatur (i-ii) und nach Erwärmen des unteren Teils (iii-iv) des Röhrchens auf 70°C für einige Stunden. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[72]</sup>

chen Eigenschaften der beider Materialien, also der LCST-Effekt („lower critical solution temperature“) des PDEVP und die Photolumineszenz der SiNKs wurden auf das neue Hybridmaterial übertragen (Abbildung 11 b,c).

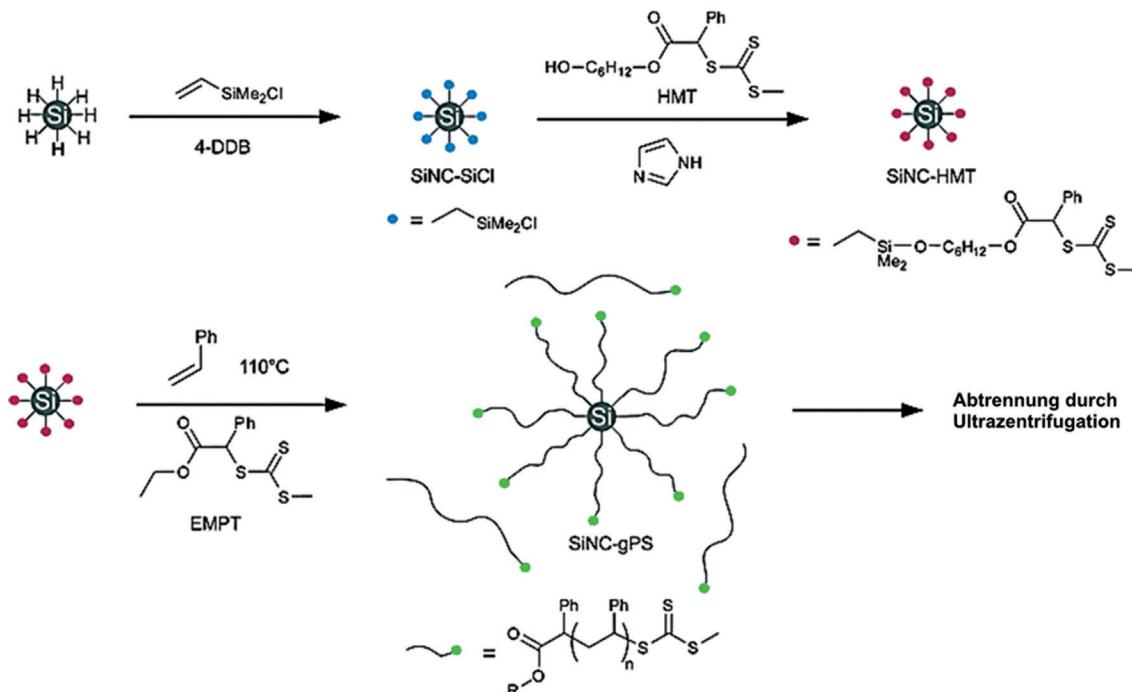
Sato et al. berichteten über die Synthese von lumineszierenden, flexiblen, dehnbaren und transparenten SiNK-Sili-



**Abbildung 12.** a) TEM-Bilder und Fotos von SiNK-Silikonelastomer-Hybridmaterialien, die unter UV-Bestrahlung in verschiedenen Farben emittieren. b) Verschiedene Formen, in welche die SiNK-Silikon-Hybridmaterialien gebracht wurden. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[73]</sup>

kon-Hybridmaterialien.<sup>[73]</sup> Das Silikon-Elastomer wurde direkt über eine Siloxanbindung an die Nanokristalloberfläche gebunden. Die Lumineszenz der Hybridmaterialien konnte durch Veränderung der Partikelgrößen variiert werden (Abbildung 12 a). Dieses Material konnte in verschiedenen Formen erhalten werden (Abbildung 12 b). Des Weiteren waren die Filme unter diversen Bedingungen photostabil (z. B. gegenüber unterschiedlichen pH-Werten, Lösungsmitteln und mechanischen Belastungen).

Höhlein et al. funktionalisierten SiNKs mittels Oberflächen-initierter RAFT-Polymerisation („reversible addition-fragment transfer polymerization“) mit Styrol, Methylmethacrylat, Hexylacrylat, *N*-Isopropylacrylamid und 4-Vinylbenzylchlorid. Somit konnten lumineszierende Polymer-SiNK-Hybridmaterialien erhalten werden.<sup>[74]</sup> Zunächst wurde dafür Vinyldimethylsilylchlorid radikalisch auf die SiNK-Oberfläche hydrosilyliert, woran 6-Hydroxylhexyl-3-(methylthio)-2-phenyl-3-thioxopropanoat (HMT) gebunden wurde. Die Polymerisation lief unter Zugabe von externem Ethyl-3-(methylthio)-2-phenyl-3-thioxopropanoat (EMPT)



**Schema 9.** Oberflächeninitiierte RAFT-Polymerisation zur Funktionalisierung von SiNKs mit Polystyrol. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.<sup>[74]</sup>

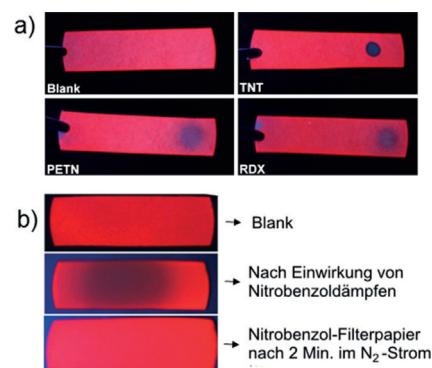
zur zuvor funktionalisierten SiNK-Dispersion ab (Schema 9). Die lebend ablaufende Oberflächenpolymerisation ergab Kern-Hülle-Partikel mit schmalen Größenverteilungen. Durch die Funktionalisierung der SiNKs mittels RAFT-Polymerisation konnte die Stabilität gegenüber KOH im Vergleich zu ausschließlich Alkyl-funktionalisierten SiNKs erhöht werden.

#### 4. Anwendungen

Seit SiNKs in den Fokus der Forschung gerückt sind, konkurrieren sie mit Quantenpunkten der Gruppen II–VI und III–V als nicht-toxische Alternativen; es wird ihnen sogar das Potential zugeschrieben, diese zu substituieren.<sup>[75]</sup> Daher sind sie attraktive Materialien für die Elektronikindustrie oder für einen Einsatz in biologischen Anwendungen. Da vor kurzem diverse Übersichtsartikel zu fundamentalen Entwicklungen von SiNKs in Bioanwendungen, Kernspintomographie und Photovoltaikanwendungen veröffentlicht wurden, werden diese Anwendungen in diesem Aufsatz nicht näher betrachtet.<sup>[24,76–79]</sup> Im Folgenden soll vielmehr auf neue Entwicklungen der SiNKs als aktive Materialien in Batterie-elektroden, Sensoren und Dioden, wie auch als Katalysatoren eingegangen werden.

PL-basierte Sensoren sind in der Regel sehr sensitiv, leicht einsetzbar und transportabel, kostengünstig und zeigen eine schnelle Antwort.<sup>[80]</sup> Da Quantenpunkte in der Regel stabile Emissionseigenschaften aufweisen, werden sie bevorzugt als Luminophore genutzt. Beispielsweise wurden Cd-basierte Quantenpunkte eingesetzt, um Sprengstoffe mit nitroaromatischen Gruppen nachzuweisen.<sup>[81]</sup> In unserem Arbeitskreis wurde ein SiNK-basierter wegwerfbarer Sensor entwickelt.

Mit diesen Sensoren konnten diverse Nitroaren-, Nitrosamin- und Nitroester-haltige Sprengstoffe nachgewiesen werden.<sup>[82]</sup> Der Sensor wurde hergestellt, indem ein Stück Filterpapier in eine Toluol-Dispersion von Dodecyl-funktionalisierten SiNKs getaucht wurde. Die Photolumineszenzauslösung der SiNKs auf den Sensorstreifen durch Aufbringen von Mononitrotoluol (MNT), Dinitrotoluol (DNT), Trinitrotolol (TNT), 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazin (RDX) und Pentaerythritoltrinitrat (PETN) konnte mit dem Auge beobachtet werden (Abbildung 13 a). Die Photolumineszenz

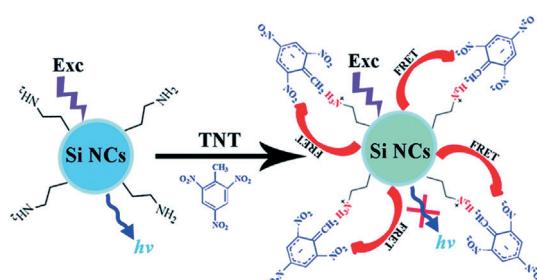


**Abbildung 13.** a) Papier-basierte SiNK-Sensoren unter UV-Licht, vor und nach Kontakt mit Sprengstoffen. b) Reversible Photolumineszenzauslösung von Dodecen-funktionalisierten SiNKs in Gegenwart von Nitrobenzol-Dämpfen. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.<sup>[82]</sup>

wurde ebenfalls durch das Einwirken von Spuren fester Nitroaromaten im Nanogrammbereich oder nitroaromatischer Dämpfe ausgelöscht. Zudem wurde gezeigt, dass dieser

Effekt reversibel für flüchtige aromatische Verbindungen abließ (Abbildung 13 b). Erste Studien deuten an, dass die Photolumineszenzauslösung durch einen Elektronentransfer der SiNKs in das  $\pi^*$ -Orbital der Nitroverbindung stattfindet.

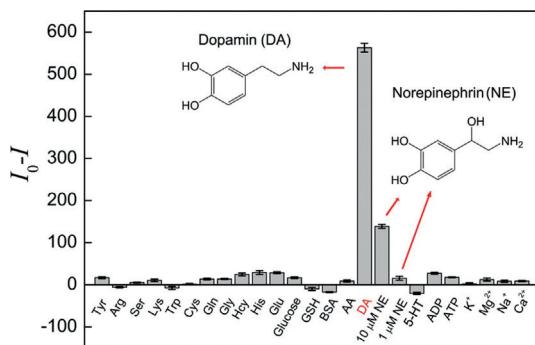
In einer konsekutiven Studie synthetisierten Ban et al. wasserdispergierbare, aminoterminierte SiNKs als PL-abhängige Tests für die Detektion von TNT.<sup>[83]</sup> Ohne ausreichend Beweise schlugen die Autoren vor, dass TNT mit



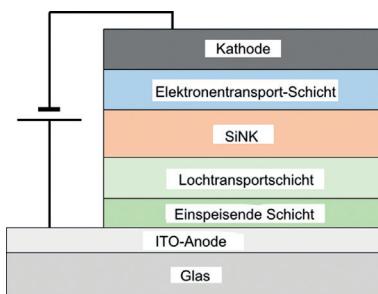
**Schema 10.** a) Prozess der Photolumineszenzauslösung von Amin-terminierten SiNKs in Gegenwart von TNT durch den FRET-Mechanismus. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.<sup>[83]</sup>

Oberflächenaminogruppen einen Komplex mit starken Donor-Akzeptor Wechselwirkungen bildet. Das Auslöschen der PL soll aufgrund von resonantem Förster-Energietransfer (FRET) durch den TNT-Aminokomplex stattfinden (Schema 10). Des Weiteren wird vermutet, dass die Effizienz der PL-Auslösung von den Bindungsaffinitäten des Nitro-Analyten auf die SiNK-Oberfläche und der Elektronenakzeptanz der Nitroverbindung abhängt. Zhang et al. konnten zeigen, dass photolumineszierende SiNKs in wässrigem Medium in der Lage sind, Dopamin in sehr geringen Konzentrationen (nM) nachzuweisen.<sup>[84]</sup> Da andere biologische Moleküle nicht mit Dopamin konkurrieren, konnte die Selektivität der SiNK-Sensoren nachgewiesen werden (Abbildung 14).

Eigenschaften wie die einstellbare Photolumineszenz und die einfache synthetische Zugänglichkeit sind Kriterien, die Quantenpunkte zu interessanten Materialien für Leuchtdioden (LED) machen. In LEDs sind Quantenpunkte norma-



**Abbildung 14.** Fluoreszenzantwort von SiNKs in Gegenwart verschiedener Analyten. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der American Chemical Society.<sup>[84]</sup>



**Abbildung 15.** Typische Architektur einer SiNK-Polymer-Hybrid-LED.

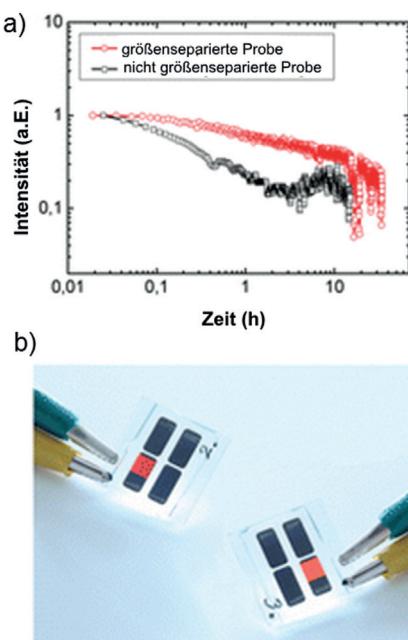
lerweise zwischen zwei Schichten des organischen Polymers, welche in der Regel als Ladungstransportschichten agieren, eingebaut (Abbildung 15). In diversen Studien wurde der Einbau von SiNKs und organischem Polymer in Hybrid-LEDs beschrieben, wie im Folgenden gezeigt wird.

Cheng et al. berichteten von einer SiNK-Polymer-Hybrid-LED mit infraroter Elektrolumineszenz (868 nm) und einer externen Quantenausbeute von 0.6%.<sup>[85]</sup> Die eingesetzten SiNKs wurden aus einer kalten Plasmasyntese durch Silanzerfall erhalten und mit Dodecylgruppen funktionalisiert. Die Autoren stellten einen direkten Zusammenhang zwischen der Dicke der Emissionsschicht (SiNK-Schicht) und der externen Quantenausbeute des jeweiligen Bauteils dar. Später berichtete dieselbe Forschungsgruppe von SiNK-Polymer-Hybrid-LEDs mit Dodecyl-funktionalisierten 3 und 5 nm großen SiNKs, die externe Quantenausbeuten von 8.6% aufwiesen.<sup>[86]</sup> Die Autoren erklärten den Ausbeuteanstieg mit einer Vergrößerung der Energielücke zwischen Loch- und Elektronentransportschicht, wodurch der Ladungstransport und die Exzitonen stärker auf den SiNK-Raum beschränkt sind.

Maier-Flaig et al. berichteten von orangefarbenen elektrolumineszierenden SiNK-Polymer-Hybrid-LEDs mit maximalen Quantenausbeuten von 1.1%. Die Oberflächen der SiNKs wurden mit Allylbenzol funktionalisiert. Die Autoren nehmen an, dass die Polydispersität der SiNKs zu einer schnellen Degradierung des Bauteils führt, wodurch nur kurze Lebensdauern erhalten werden können.<sup>[87]</sup> Zusätzlich haben sie eine inhomogene Emission über die Fläche der Hybrid-LEDs festgestellt, die durch Defekte und Verunreinigungen aus der Polydispersität der SiNKs verursacht wurde. Es gelang jedoch hellere, stabile (Abbildung 16a) und homogener emittierende LEDs (Abbildung 16b) zu erhalten, indem die SiNKs über grösenselektives Fällen aufgearbeitet wurden.

Eine neuartige Herangehensweise der LED-Herstellung wurde von Gosh et al. beschrieben. Sie erhielten weiß emittierende LEDs durch Kombination von SiNKs mit einem lumineszierenden Polymer in der aktiven Schicht des Bauteils.<sup>[88]</sup> Das helle weiße Licht wurde mit externen Quantenausbeuten von 0.033–0.36% durch die Vermengung von rot lumineszierenden Octadecyl-funktionalisierten SiNKs mit blau-grün emittierendem Poly-TPD erhalten (Abbildung 17).

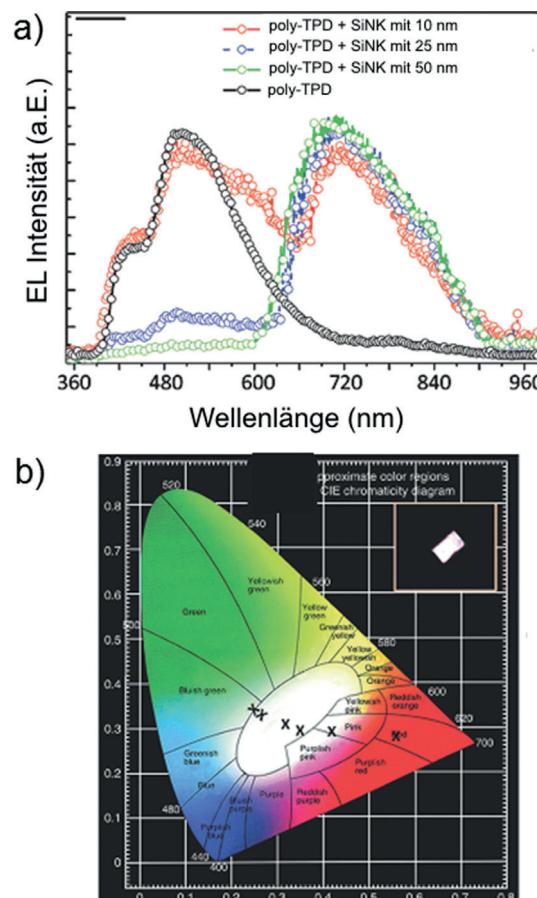
Vor kurzem demonstrierten Lin et al. eine Herstellungsmethode für SiNK-basierte Photodioden.<sup>[89]</sup> Dabei zeigten dünne Filme Allyldisulfid-funktionalisierter Nanopartikel eine bessere Leitfähigkeit als Filme Alkyl-funktionalisierter



**Abbildung 16.** a) Elektrolumineszenzintensitäten von LEDs mit polydispernen und grösenseparierten SiNKs bei einer konstanten Ladungsdichte von  $1.6 \text{ mA m}^{-2}$  über einen bestimmten Zeitraum. b) SiNK-Polymer-Hybrid-LEDs mit roter und orangefarbener Photolumineszenz. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der American Chemical Society.<sup>[87]</sup>

SiNKs. Daraus schlossen die Autoren, dass das freie Elektronenpaar der Disulfidstruktureinheit wahrscheinlich den Ladungstransport erleichtert. Die Photodioden wurden durch Schleuderbeschichtung einer ITO-Oberfläche mit einer SiNK-Dispersion gewonnen. Eine elektronenabweisende Schicht aus PEDOT:PSS wurde zwischen das ITO und die SiNK-Schicht eingebaut, um die Ladungstrennung im Prototypen zu verbessern. (Abbildung 18a). Dieses Bauteil zeigte eine UV-Responsivität (Abbildung 18b) mit einer maximalen Photoempfindlichkeit von  $0.02 \text{ AW}^{-1}$ , weshalb eine Einsatzfähigkeit in der Detektion von UV-Licht liegt.

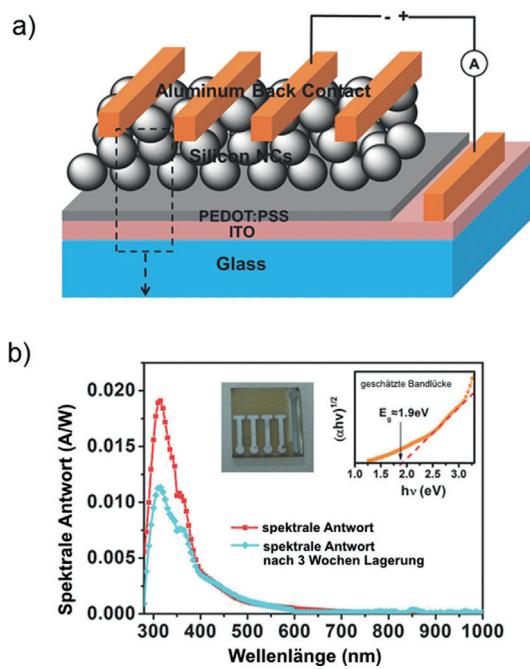
Weiterhin wurde gezeigt, dass Silicium-Nanopartikel ohne zusätzliche Reize, wie Licht oder Wärme, bei der Bildung von Wasserstoff aus Wasser mitwirken können. Die Geschwindigkeit der Wasserspaltung durch nanopartikuläres Silicium ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) ist 1000-mal höher als die von kristallinem Bulk-Silicium, 150-mal höher als die von 100 nm großen Partikeln und 6-mal höher als die von diversen Metallen, weshalb SiNKs ein interessantes Material für die Wasserspaltung darstellen.<sup>[90]</sup> Daneben zeigten Peng et al., dass SiNKs die Spaltung von  $\text{CO}_2$  katalysieren.<sup>[91]</sup> Diese wurden durch hochenergetisches Kugelmühlen erhalten. Unter Bestrahlung mit UV-Licht reduzieren unfunktionalisierte SiNKs  $\text{CO}_2$  zu Formaldehyd.  $\text{CO}_2$ -Reduktionsprodukte wurden hingegen nicht durch den Einsatz von Alkyl-funktionalisierten SiNKs beobachtet. El-Demellawi et al. demonstrierten, dass SiNKs die Dehydrierung von sekundären Alkoholen zu den entsprechenden Ketonen und Wasserstoff katalysieren.<sup>[92]</sup> Aufgrund des Einsatzes vergleichbarer Lösungsmittel beim alltäglichen Umgang mit SiNKs, sind diese Ergebnisse von



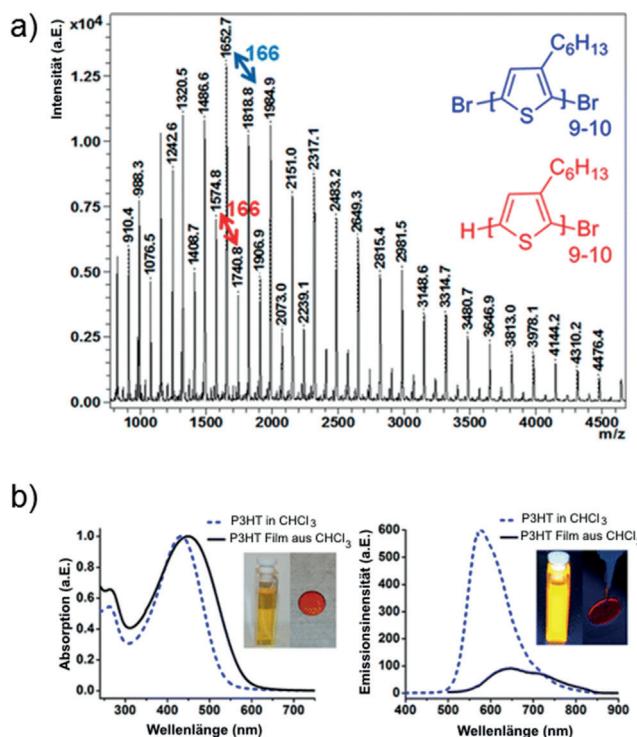
**Abbildung 17.** a) Elektrolumineszenzspektren mit und ohne SiNKs bei verschiedenen Schichtdicken und b) CIE-Diagramm, in dem die Farbkoordinaten verschiedener Prototypen eingetragen sind (innen: Bild einer weißen LED). Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[88]</sup>

sehr großer Bedeutung. Wie von unserer Gruppe gezeigt, können Chlorid-terminierte SiNKs die Polymerisation des 3-Hexylthiophen-Grignards zu P3HT katalysieren (Abbildung 19).<sup>[93]</sup> Die Chlorierung wurde durch Umsetzung von Hydrid-terminierten SiNKs mit  $\text{PCl}_5$  durchgeführt (Abbildung 5). Polymerisiert wurde bei Raumtemperatur durch Zugabe des Grignard-Reagens zu den Chlorid-terminierten SiNKs. Es wurde postuliert, dass die Reaktion vergleichbar zu Lewis-Säure-vermittelten Reaktionen abläuft.

Neben den bisher beschriebenen optoelektronischen Anwendungen haben Si-Nanostrukturen ein großes Potential als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien mit hoher Kapazität. Silicium erlaubt ein niedriges Arbeitspotential bei einer hohen theoretischen Ladungskapazität ( $4200 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Als Nachteil muss hier jedoch die äußerst hohe Volumenänderung (bis zu 400 % während eines Ladungs- und Entladungszyklus) erwähnt werden.<sup>[94]</sup> Aufgrund ihres sehr hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses ist die aus der starken Volumenänderung resultierende Zersetzung von Silicium-Anoden beim Einsatz von SiNKs als Anodenmaterial reduziert. Kim et al. zeigten, dass die Performance einer Batterie signifikant von der Größe der SiNKs beeinflusst wird.<sup>[95]</sup> Die eingesetzten 5, 10 und 20 nm großen SiNKs wurden durch

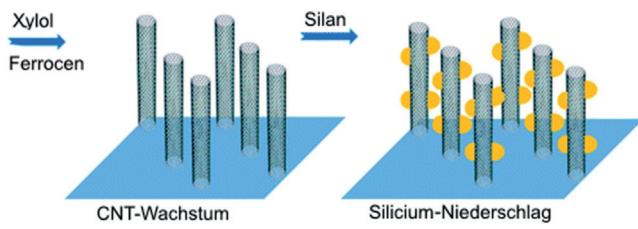


**Abbildung 18.** a) Architektur einer SiNK-basierten Photodiode. b) Antwort des Bauteils bei Bestrahlung (innen: Abbildung der Photodiode und Abschätzung der Bandlücke nach der Tauc-Methode). Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung von John Wiley and Sons.<sup>[89]</sup>



**Abbildung 19.** a) MALDI-TOF-Spektrum von P3HT erhalten in Gegenwart von Chlorid-terminierten SiNKs und b) UV/Vis-Absorptions- (links) und -Emissionsspektren (rechts) von P3HT. Innen: P3HT in Chloroform und als fester Film unter Tageslicht (links) und unter UV-Bestrahlung (rechts). Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der American Chemical Society.<sup>[93]</sup>

Reduktion von  $\text{SiCl}_4$  in Gegenwart verschiedener Tenside hergestellt. Während kleinere SiNKs im Vergleich zu ihren größeren Homologen höhere Ladungskapazitäten erlaubten (ca.  $3000 \text{ mAh g}^{-1}$  bei 40 Zyklen), zeigten sie nachteiliges Verhalten bei der Coulomb-Effizienz und der Kapazitätsabnahme. Dieses Problem wurde gelöst, indem die kleineren SiNKs in einer Kohlenstoffhülle eingekapselt wurden. Die Autoren schlossen, dass die kritische Größe für Anodenmaterialien bei 10 nm liegt. In weiteren Ansätzen wurden SiNKs mit Kohlenstoff-Kompositen vereint, um siliciumbedingte Probleme, wie strukturellen Abbau, elektrische Isolation und die Bildung einer instabilen Grenzflächenschicht, zu vermeiden.<sup>[96]</sup> Graphen ist ein attraktives Material, da es den Transport der Trägersubstanz verbessert und eine lithiumbedingte Volumenausdehnung abmildert.<sup>[97]</sup> Kürzlich berichteten Ko et al. von einem Hybridmaterial für Li-Ionen-Batterien, das aus amorphen 5–10 nm großen Silicium-Nanopartikeln und Graphen bestand.<sup>[98]</sup> Das Material hatte während der Volumenveränderung außerordentlich elastische Eigenschaften, eine Kapazität von bis zu  $2850 \text{ mAh g}^{-1}$ , 92.5 % Coulomb-Effizienz und eine gute Zyklenstabilität. Yang et al. stellten durch Zersetzung von Silangas auf vertikalen Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) ein SiNK-CNT-Hybridmaterial her (Schema 11), welches eine reversible Kapazität von  $2000 \text{ mAh g}^{-1}$  über 25 Zyklen zeigte.<sup>[99]</sup>



**Schema 11.** a) Bildung von SiNK-CNT-Kompositen für Anwendungen in Li-Ionen-Batterien. Abdruck in veränderter Form mit Genehmigung der American Chemical Society.<sup>[99]</sup>

Lu et al. entwarfen durch Einführung eines leeren Platzhalters zwischen einem Si-Nanopartikel und der Kohlenstoffhülle ein „Yolk-Shell“-artiges Li-Ionen-Anodenmaterial.<sup>[100]</sup> Diese „Yolk-Shell“ kompensiert die Ausdehnung der Si-Nanopartikel, ohne die Kohlenstoffhülle oder die Grenzfläche zu zerstören. Anhand dieser Strukturen konnten Kapazitäten bis zu  $2833 \text{ mAh g}^{-1}$ , hohe Zyklusleistungen (~1000) und Coulomb-Effizienzen (99.8 %) erhalten werden. Da die Literatur bezüglich Silicium-Nanopartikel als Anodenmaterialien in Li-Ionen-Batterien bereits in einem Übersichtsartikel zusammengefasst wurden, soll hier kein detaillierterer Einblick gegeben werden.<sup>[101]</sup>

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz wurden die neuesten Entwicklungen in der SiNK-Oberflächenchemie und ihr Einfluss auf die Stabilität, Dispergierbarkeit und Eigenschaften von SiNKs dargestellt. Hydrosilierung war lange Zeit das Maß aller Dinge in

der SiNK-Oberflächenchemie. Neue Studien ergaben eine oberflächeninitiierte Oligomerisierung bei Nutzung der thermischen Funktionalisierung, eine langsame Reaktivität der photochemischen Reaktion und hohe Effizienzen bei Boran-katalysierten Funktionalisierungsmethoden. Des Weiteren wurden neue Reaktivitäten für Silicium-Hydrid- und Silicium-Halogen-Oberflächen entwickelt, die die Anbindung von Molekülen mit diversen funktionellen Gruppen und eine Funktionalisierung bei tieferen Temperaturen ermöglichen. Daneben stellen insbesondere Polymer-SiNK-Hybridmaterialien einen interessanten Ansatz dar, synergistische Effekte der Einzelmaterialien zu nutzen. Beispielsweise wurden SiNK-Silikomaterialien unterschiedlichen Formen hergestellt und deren Eigenschaften evaluiert. Polymerisationen auf SiNK-Oberflächen wurden auf unterschiedliche Arten durchgeführt; unter anderem kamen radikalische Polymerisation, RAFT-Polymerisation und oberflächeninitiierte Gruppentransferpolymerisation zum Einsatz. Die Anbringung von Polymeren auf SiNKs erweitert das Feld der funktionellen Nanomaterialien. So konnten SiNKs Eingang in Anwendungen, wie Dioden, Sensoren, biologische Bildgebung und Photovoltaik, finden.

Aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit, ihrer Nachhaltigkeit und ihrer geringen Toxizität ist es nur eine Frage der Zeit, bis SiNKs ihren Weg in kommerzielle Anwendungen bahnen. Obwohl sie noch nicht so vielseitig erforscht sind, wie die anderen Halbleiter-Quantenpunkte (Gruppe II–VI und III–V), bieten SiNKs vielversprechende Möglichkeiten für die Grundlagen- und angewandte Forschung. Während Prototypen hergestellt wurden, die das Potential von SiNKs in möglichen Anwendungen hervorheben, werden in den kommenden Jahren noch bedeutende technische Fortschritte erwartet. Bisher sind noch einige Fragen offen geblieben, deren Adressierung wohl eine große Aufgabe in diesem Forschungsbereich sein wird: Wie erhält man bei der Funktionalisierung von SiNKs oxifreie Oberflächen, insbesondere mit kurzkettigen Liganden? Wie kann die externe Quantenausbeute von SiNK-basierten LEDs erhöht werden? Welche emittierenden Spezies und elektronischen Übergangszustände führen zu oberflächendefektbasierter Emission? Silicium mag ja der „gute alte Halbleiter“ sein, aber dennoch ist es ein Newcomer im Bereich der Quantenpunkte. Deshalb ergeben sich zukünftig viele Möglichkeiten für Wissenschaftler, die sich mit diesem interessanten Material auseinandersetzen.

## Abkürzungen

a.E.	Allgemeingültige Einheit
ATR-FTIR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion
CIE	Internationale Beleuchtungskommission (Commission Internationale de l'Éclairage)
DNT	Dinitrotoluol
FRET	resonanter Förster-Energetransfer
ITO	Indiumzinnoxid
LED	Leuchtdiode
MALDI	Matrix-gestützte Laser-Desorption/Ionisation
MNT	Mononitrotoluol

NALDI	Nanostruktur-gestützte Laser-Desorption/Ionisation
NK	Nanokristall
P3HT	Poly-3-hexylthiophen
PDEVP	Polydiethylvinylphosphonat
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-poly(styrolsulfonat)
PL	Photolumineszenz
Poly-TPD	Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amin)
p-Si	poröses Silicium
QD	Quantenpunkt
RAFT	„reversible addition-fragment transfer polymerization“
SI-GTP	oberflächeninitiierte Gruppentransfer-Polymerisation
Si	Silicium

## Danksagung

Wir danken dem National Engineering Research Council of Canada (NSERC), der Canada Foundation for Innovation (CFI), dem Alberta Science and Research Investment Program (ASRIP), Alberta Innovates Technology Futures (AITF), iCiNano (iCORE „Centre for Interdisciplinary Nanoscience“), der WACKER Chemie AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und IRTG 2022 (ATUMS) für Unterstützung. Jan David Schütz danken wir für die Gestaltung der Vortitelgraphik sowie allen Mitgliedern der Arbeitgruppen Rieger und Veinot für hilfreiche Diskussionen. M.D. dankt dem NSERC, Killam Trusts und AITF für Stipendien. J.K. dankt der TUM Graduate School für finanzielle Unterstützung. J.V. dankt Richard Siemens für die Aufnahme seines Porträtfotos.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2322–2339  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2366–2384

- [1] a) A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933–937; b) I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, D. De Muynck, T. Nollet, J. C. Martins, F. Vanhaecke, A. Vantomme, C. Delerue, G. Allan, Z. Hens, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3023–3030; c) S. Neeleshwar, C. L. Chen, C. B. Tsai, Y. Y. Chen, C. C. Chen, S. G. Shyu, M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 201307.
- [2] a) A. M. Smith, S. Nie, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 190–200; b) W. E. Buhro, V. L. Colvin, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 138–139; c) T. R. Gordon, T. Paik, D. R. Klein, G. V. Naik, H. Caglayan, A. Boltasseva, C. B. Murray, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2857–2863; d) M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 326–333.
- [3] a) M. D. Regulacio, M. Y. Han, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 621–630; b) R. E. Bailey, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7100–7106; c) D. Pan, D. Weng, X. Wang, Q. Xiao, W. Chen, C. Xu, Z. Yang, Y. Lu, *Chem. Commun.* **2009**, 4221–4223.
- [4] a) N. S. Karan, D. D. Sarma, R. M. Kadam, N. Pradhan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2863–2866; b) J. D. Bryan, D. R. Gamelin, *Prog. Inorg. Chem.* **2005**, *54*, 47–126; c) S. Sarkar, N. S. Karan, N. Pradhan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6065–6069; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6189–6193; d) P. V. Radovanovic, N. S. Norberg, K. E. McNally, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15192–15193; e) C. M. Tyrakowski, P. T. Snee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 837–855.
- [5] a) C. M. Chuang, P. R. Brown, V. Bulović, M. G. Bawendi, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 796–801; b) I. J. Kramer, J. C. Minor, G.

- Moreno-Bautista, L. Rollny, P. Kanjanaboons, D. Kopilovic, S. M. Thon, G. H. Carey, K. W. Chou, D. Zhitomirsky, A. Amassian, E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 116–121; c) P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18737–18753; d) G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr, E. H. Sargent, *Chem. Rev.* **2015**, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00063.
- [6] a) L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, P. H. Holloway, *Nat. Photonics* **2011**, *5*, 543–548; b) Y. L. Kong, I. A. Tamargo, H. Kim, B. N. Johnson, M. K. Gupta, T. Koh, H. Chin, D. A. Steingart, B. P. Rand, M. C. McAlpine, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 7017–7023; c) E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim, Y. Kim, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3076–3080; d) J. M. Caruge, J. E. Halpert, V. Wood, V. Bulović, M. G. Bawendi, *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 247–250; e) V. Wood, V. Bulović, *Nano Rev.* **2010**, *1*; f) S. Coe, W. Woo, M. G. Bawendi, V. Bulović, *Nature* **2002**, *420*, 800–803.
- [7] a) J. Shen, Y. Zhu, C. Li, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3686–3699; b) D. Mosconi, D. Mazzier, S. Silvestrini, A. Privitera, C. Marega, L. Franco, A. Moretto, *ACS Nano* **2015**, *9*, 4156–4164; c) T. J. Macdonald, T. Nann, *Nanomaterials* **2011**, *1*, 79–88.
- [8] a) J. Li, J. Zhu, *Analyst* **2013**, *138*, 2506–2515; b) B. A. Kairdolf, A. M. Smith, T. H. Stokes, M. D. Wang, A. N. Young, S. Nie, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2013**, *6*, 143–162; c) Y. Wang, R. Hu, G. Lin, I. Roy, K. Yong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2786–2799; d) P. Zrazhevskiy, M. Sena, X. Gao, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4326–4354; e) P. Wu, X. Yan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5489–5521; f) S. Jin, Y. Hu, Z. Gu, L. Liu, H. Wu, J. *Nanomater.* **2011**, 834139.
- [9] a) D. A. Schwartz, N. S. Norberg, Q. P. Nguyen, J. M. Parker, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13205–13218; b) K. D. Mahajan, Q. Fan, J. Dorcena, G. Ruan, J. O. Winter, *Biotechnol. J.* **2013**, *8*, 1424–1434; c) K. M. Hanif, R. W. Meullenberg, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11495–11502; d) P. Wojnar, J. Suffczynski, K. Kowalik, A. Golnik, G. Karczewski, J. Kossut, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 155301.
- [10] a) Z. Yue, F. Lisdad, W. J. Parak, S. G. Hickey, L. Tu, N. Sabir, D. Dorfs, N. C. Bigall, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2800–2814; b) C. Y. Zhang, H. C. Yeh, M. T. Kuroki, T. H. Wang, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 826–831; c) R. Freeman, I. Willner, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4067–4085; d) S. Silvi, A. Credi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4275–4289; e) T. Jin, A. Sasaki, M. Kinjo, J. Miyazaki, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2408–2410.
- [11] a) A. R. Clapp, I. L. Medintz, J. M. Mauro, B. R. Fisher, M. G. Bawendi, H. Mattoussi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 301–310; b) Y. Wu, S. K. Campos, G. P. Lopez, M. A. Ozbu, L. A. Sklar, T. Buranda, *Anal. Biochem.* **2007**, *364*, 180–192; c) X. Gao, S. Nie, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2406–2410; d) J. L. West, N. J. Halas, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2003**, *5*, 285–292; e) T. Liu, B. Liu, H. Zhang, Y. Wang, *J. Fluoresc.* **2005**, *15*, 729–733.
- [12] a) N. N. Ledentsov, *Semicond. Sci. Technol.* **2011**, *26*, 014001; b) D. L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O. B. Shchekin, D. G. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2564–2566; c) V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, M. G. Bawendi, *Science* **2000**, *290*, 314–317; d) H. J. Eisler, V. C. Sundar, M. G. Bawendi, M. Walsh, H. I. Smith, V. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4614–4616.
- [13] a) T. Géza, C. S. Lent, *Phys. Rev. A* **2001**, *63*, 052315; b) Y. S. Weinstein, C. S. Hellberg, J. Levy, *Phys. Rev. A* **2005**, *72*, 020304; c) J. M. Elzerman, R. Hanson, L. H. W. van Beveren, B. Witkamp, L. M. K. Vandersypen, L. P. Kouwenhoven, *Nature* **2004**, *430*, 431–435.
- [14] a) A. G. Cullis, L. T. Canham, *Nature* **1991**, *353*, 335–338; b) A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 909–965.
- [15] a) P. C. Searson, J. M. Macauly, S. M. Prokes, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3373–3377; b) J. P. Proot, C. Delerue, G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 1948–1950; c) J. H. Park, L. Gu, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti, S. N. Bhatia, M. J. Sailor, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 331–336; d) M. P. Stewart, J. M. Buriak, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 859–869; e) F. Cunin, T. A. Schmedake, J. R. Link, Y. Y. Li, J. Koh, S. N. Bhatia, M. J. Sailor, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 39–41.
- [16] a) R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, E. Ratai, M. P. Augustine, S. M. Kauzlarich, *Chem. Commun.* **2002**, 1822–1823; b) M. Sletnes, J. Maria, T. Grande, M. Lindgren, M. A. Einarsud, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2127–2133; c) J. H. Warner, A. Hashino, K. Yamamoto, R. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4550–4554; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4626–4630; d) A. Shiohara, S. Prabakar, A. Faramus, C. Y. Hsu, P. S. Lai, P. T. Northcote, R. D. Tilley, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3364–3370; e) A. Shiohara, S. Hanada, S. Prabakar, K. Fujioka, T. H. Lim, K. Yamamoto, P. T. Northcote, R. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 248–253.
- [17] a) C. S. Yang, R. A. Bley, S. M. Kauzlarich, H. W. H. Lee, G. R. Delgado, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5191–5195; b) T. M. Atkins, M. C. Cassidy, M. Lee, S. Ganguly, C. M. Marcus, S. M. Kauzlarich, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1609–1617; c) B. M. Nolan, T. Henneberger, M. Waibel, T. F. Fässler, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 396–401; d) K. A. Pettigrew, Q. Liu, P. P. Power, S. M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4005–4011; e) T. M. Atkins, A. Thibert, D. S. Larsen, S. Dey, N. D. Browning, S. M. Kauzlarich, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20664–20667.
- [18] a) C. M. Hessel, E. J. Henderson, J. G. C. Veinot, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6139–6146; b) E. J. Henderson, J. A. Kelly, J. G. C. Veinot, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5426–5434; c) M. Dasog, C. Rachinsky, J. G. C. Veinot, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12422–12427; d) C. M. Hessel, D. Reid, M. G. Panthani, M. R. Rasch, B. W. Goodfellow, J. Wei, H. Fujii, V. Akhavan, B. A. Korgel, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 393–401; e) M. L. Mastronardi, F. Hennrich, E. J. Henderson, F. Maier-Flaig, C. Blum, J. Reichenbach, U. Lemmer, C. Kübel, D. Wang, M. M. Kappes, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11928–11931.
- [19] a) L. Mangolini, E. Thimsen, U. Kortshagen, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 655–659; b) X. D. Pi, R. W. Liptak, J. D. Nowak, N. P. Wells, C. B. Carter, S. A. Campbell, U. Kortshagen, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 245603; c) X. Li, Y. He, M. T. Swihart, *Langmuir* **2004**, *20*, 4720–4727; d) F. Huisken, G. Ledoux, O. Guillois, C. Reynaud, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1861–1865; e) X. Li, Y. He, S. S. Talukdar, M. T. Swihart, *Langmuir* **2003**, *19*, 8490–8496.
- [20] M. Dasog, Z. Yang, J. G. C. Veinot, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7576–7578.
- [21] J. D. Holmes, K. J. Ziegler, R. C. Doty, L. E. Pell, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3743–3748.
- [22] a) J. Choi, N. S. Wang, V. Reipa, *Langmuir* **2007**, *23*, 3388–3394; b) J. Hwang, Y. Jeong, K. H. Lee, Y. Seo, J. Kim, J. W. Hong, E. Kamaloo, T. A. Camesano, J. Choi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 5982–5989.
- [23] a) A. S. Heintz, M. J. Fink, B. S. Mitchell, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3984–3988; b) A. S. Chaudhary, D. A. Sheppard, M. Paskevicius, M. Saunders, C. E. Buckley, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21979–21983.
- [24] X. Cheng, S. B. Lowe, P. J. Reece, J. J. Gooding, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2680–2700.
- [25] J. G. C. Veinot, *Chem. Commun.* **2006**, 4160–4168.
- [26] a) H. Zhu, N. Song, T. Lian, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15038–15045; b) K. Gong, J. E. Martin, L. E. Shea-Rohwer, P. Lu, D. F. Kelley, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2231–2238; c) S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler, M. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11466–11467.
- [27] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberg, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145–3155.

- [28] a) J. M. Buriak, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271–1308; b) S. Ciampi, J. B. Harper, J. J. Gooding, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2158–2183; c) F. Tian, A. V. Teplyakov, *Langmuir* **2013**, *29*, 13–28.
- [29] Y. Yu, C. E. Rowland, R. D. Schaller, B. A. Korgel, *Langmuir* **2015**, *31*, 6886–6893.
- [30] a) R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, D. D. M. Wayner, *Langmuir* **1999**, *15*, 3831–3835; b) J. E. Bateman, R. D. Eaging, D. R. Worrall, B. R. Horrocks, A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2683–2685; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2829–2831.
- [31] a) V. I. Boiadzhiev, G. M. Brown, L. A. Pinnaduwage, G. Goetzki, P. V. Bonnesen, T. Thundat, *Langmuir* **2005**, *21*, 1139–1142; b) L. A. Huck, J. M. Buriak, *Langmuir* **2012**, *28*, 16285–16295; c) R. L. Cicero, M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2000**, *16*, 5688–5695; d) F. Hua, M. T. Swihart, E. Ruckenstein, *Langmuir* **2005**, *21*, 6054–6062; e) Z. Yang, G. B. De Los Reyes, L. V. Titova, I. Sychugov, M. Dasog, J. Linnros, F. A. Hegmann, J. G. C. Veinot, *ACS Photonics* **2015**, *2*, 595–605.
- [32] J. M. Schmeltzer, L. A. Porter, M. P. Stewart, J. M. Buriak, *Langmuir* **2002**, *18*, 2971–2974.
- [33] a) A. B. Sieval, R. Linke, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1457–1460; b) R. D. Tilley, J. H. Warner, K. Yamamoto, I. Matsui, H. Fujimori, *Chem. Commun.* **2005**, 1833–1835; c) R. D. Tilley, K. Yamamoto, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2053–2056.
- [34] a) J. M. Buriak, M. P. Stewart, T. W. Geders, M. J. Allen, H. C. Choi, J. Smith, D. Raftery, L. T. Canham, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11491–11502; b) J. M. Buriak, M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1339–1340; c) L. J. Webb, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5404–5412.
- [35] a) H. Sugimura, S. Mo, K. Yamashiro, T. Ichii, K. Murase, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2480–2485; b) F. Liu, E. J. Luber, L. A. Huck, B. C. Olsen, J. M. Buriak, *ACS Nano* **2015**, *9*, 2184–2193.
- [36] a) S. L. Weeks, B. Macco, M. C. M. van de Sanden, S. Agarwal, *Langmuir* **2012**, *28*, 17295–17301; b) B. N. Jariwala, O. S. Dewey, P. Stradins, C. V. Ciobanu, S. Agarwal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3033–3041.
- [37] Z. Yang, M. Iqbal, A. R. Dobbie, J. G. C. Veinot, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17595–17601.
- [38] M. G. Panthani, C. M. Hessel, D. Reid, G. Casillas, M. José-Yacamán, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22463–22468.
- [39] F. Sangghaleh, I. Sychugov, Z. Yang, J. G. C. Veinot, J. Linnros, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7097–7104.
- [40] C. Qian, W. Sun, L. Wang, C. Chen, K. Liao, W. Wang, J. Jia, B. D. Hatton, G. Casillas, M. Kurylowicz, C. M. Yip, M. L. Mastronardi, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15849–15852.
- [41] J. Rinck, D. Schray, C. Kübel, A. K. Powell, G. A. Ozin, *Small* **2015**, *11*, 335–340.
- [42] M. Woods, S. Carlsson, Q. Hong, S. N. Patole, L. H. Lie, A. Houlton, B. R. Horrocks, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24035–24045.
- [43] a) J. A. Kelly, A. M. Shukaliak, M. D. Fleischauer, J. G. C. Veinot, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9564–9571; b) J. A. Kelly, J. G. C. Veinot, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4645–4656; c) Z. Yang, G. B. De Los Reyes, L. V. Titova, I. Sychugov, M. Dasog, J. Linnros, F. A. Hegmann, J. G. C. Veinot, *ACS Photonics* **2015**, *2*, 595–605.
- [44] a) S. Li, I. N. Germanenko, M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7319–7322; b) D. Andsager, J. Hilliard, J. M. Hebrick, L. H. Abu Hassan, M. Plisch, M. H. Nayfeh, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 4783–4785.
- [45] T. K. Purkait, M. Iqbal, M. H. Wahl, K. Gottschling, C. M. Gonzales, M. A. Islam, J. G. C. Veinot, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17914–17917.
- [46] I. M. D. Höhlein, J. Kehrle, T. Helbich, Z. Yang, J. G. C. Veinot, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4212–4216.
- [47] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429–439.
- [48] D. Wang, J. M. Buriak, *Langmuir* **2006**, *22*, 6214–6221.
- [49] I. M. D. Höhlein, J. Kehrle, T. K. Purkait, J. G. C. Veinot, B. Rieger, *Nanoscale* **2015**, *7*, 914–918.
- [50] a) M. Dasog, Z. Yang, S. Regli, T. M. Atkins, A. Faramus, M. P. Singh, E. Muthuswamy, S. M. Kauzlarich, R. D. Tilley, J. G. C. Veinot, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2676–2685; b) M. Dasog, J. G. C. Veinot, *Phys. Status Solidi B* **2014**, *251*, 2216–2220.
- [51] O. Wolf, M. Dasog, Z. Yang, I. Balberg, J. G. C. Veinot, O. Millo, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2516–2521.
- [52] J. Fuzell, A. Thibert, T. M. Atkins, M. Dasog, E. Busby, J. G. C. Veinot, S. M. Kauzlarich, D. S. Larsen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3806–3812.
- [53] M. Dasog, G. B. De Los Reyes, L. V. Titova, F. A. Hegmann, J. G. C. Veinot, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9636–9648.
- [54] I. M. D. Höhlein, A. Angi, R. Sinelnikov, J. G. C. Veinot, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2755–2758.
- [55] L. M. Wheeler, N. R. Neale, T. Chen, U. R. Kortshagen, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2197.
- [56] A. Bansal, X. Li, I. Lauermann, N. S. Lewis, S. I. Yi, W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7225–7226.
- [57] M. Dasog, J. G. C. Veinot, *Phys. Status Solidi A* **2012**, *209*, 1844–1846.
- [58] M. Dasog, K. Bader, J. G. C. Veinot, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1153–1156.
- [59] J. P. Bell, J. E. Cloud, J. Cheng, C. Ngo, S. Kodambaka, A. Sellinger, S. K. R. Williams, Y. Yang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 51105–51110.
- [60] Q. Li, Y. He, J. Chang, L. Wang, H. Chen, Y. W. Tan, H. Wang, Z. Shao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14924–14927.
- [61] L. Wang, Q. Li, H. Y. Wang, J. C. Huang, R. Zhang, Q. D. Chen, H. L. Xu, W. Han, Z. Z. Shao, H. B. Sun, *Light Sci. Appl.* **2015**, *4*, e245.
- [62] Y. Zhai, M. Dasog, R. B. Snitynsky, T. K. Purkait, M. Aghajamali, A. H. Hahn, C. B. Sturdy, T. L. Lowary, J. G. C. Veinot, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 8427–8433.
- [63] a) W. Shi, H. Zeng, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchanskyy, Y. Ding, Z. L. Wang, M. Swihart, P. N. Prasad, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 875–881; b) J. Liu, T. Tanaka, K. Sivula, A. P. Alivisatos, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6550–6551; c) X. Huang, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3157–3162; d) J. M. Tsay, M. Pflughoefft, L. A. Bentolila, S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1926–1927.
- [64] a) A. Guchhait, A. J. Pal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4181–4189; b) G. Zhu, C. Bao, Y. Liu, X. Shen, C. Xi, Z. Xu, Z. Ji, *Nanoscale* **2014**, *6*, 11147–11156; c) P. Reiss, E. Couderc, J. D. Girolamo, A. Pron, *Nanoscale* **2011**, *3*, 446–489; d) W. Yao, S. H. Yu, X. Y. Huang, J. Jiang, L. Q. Zhao, L. Pan, J. Li, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2799–2802.
- [65] a) P. Chawla, S. Singh, S. N. Sharma, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 1235–1244; b) J. J. Wang, J. S. Hu, Y. G. Guo, L. J. Wan, *NPG Asia Mater.* **2012**, *4*, e2.
- [66] C. Y. Liu, Z. C. Holman, U. R. Kortshagen, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 449–452.
- [67] S. Mitra, S. Cook, V. Švrček, R. A. Blackey, W. Zhou, J. Kovač, U. Cvelbar, D. Mariotti, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23198–23207.
- [68] C. M. Hessel, M. R. Rasch, J. L. Hueso, B. W. Goodfellow, V. A. Akhavan, P. Puvanakrishnan, J. W. Tunnel, B. A. Korgel, *Small* **2010**, *6*, 2026–2034.

- [69] Z. Yang, M. Dasog, A. R. Dobbie, R. Lockwood, Y. Zhi, A. Meldrum, J. G. C. Veinot, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1345–1353.
- [70] M. X. Dung, J. K. Choi, H. D. Jeong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2400–2409.
- [71] J. K. Choi, M. X. Dung, H. D. Jeong, *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *148*, 463–472.
- [72] J. Kehrle, I. M. D. Höhlein, Z. Yang, A. R. Jochem, T. Helbich, T. Kraus, J. G. C. Veinot, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12494–12497; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12702–12705.
- [73] K. Sato, N. Fukata, K. Hirakuri, M. Murakami, T. Shimizu, Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 50–55.
- [74] I. M. D. Höhlein, P. D. L. Werz, J. G. C. Veinot, B. Rieger, *Nanoscale* **2015**, *7*, 7811–7818.
- [75] N. H. Alsharif, C. E. Berger, S. S. Varanasi, Y. Chao, B. R. Horrocks, H. K. Datta, *Small* **2008**, *5*, 221–228.
- [76] B. F. P. McVey, R. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3045–3051.
- [77] Z. Li, Q. Sun, Y. Zhu, B. Tan, Z. P. Xu, S. X. Dou, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 2793–2818.
- [78] F. Peng, Y. Su, Y. Zhong, C. Fan, S. T. Lee, Y. He, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 612–623.
- [79] M. Schnabel, C. Weiss, P. Löper, P. R. Wilshaw, S. Janz, *Phys. Status Solidi A* **2015**, *212*, 1649–1661.
- [80] L. Basabe-Desmots, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 993–1017.
- [81] a) K. Zhang, H. Zhou, Q. Mei, S. Wang, G. Guan, R. Liu, J. Zhang, Z. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8424–8427; b) R. Freeman, T. Finder, L. Bahshi, R. Gill, I. Willner, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6416–6421.
- [82] C. M. Gonzalez, M. Iqbal, M. Dasog, D. G. Piercy, R. Lockwood, T. M. Klapötke, J. G. C. Veinot, *Nanoscale* **2014**, *6*, 2608–2612.
- [83] R. Ban, F. Zheng, J. Zhang, *Anal. Methods* **2015**, *7*, 1732–1737.
- [84] X. Zhang, X. Chen, S. Kai, H. Y. Wang, J. Yang, F. G. Wu, Z. Chen, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 3360–3365.
- [85] K. Y. Cheng, R. Anthony, U. R. Kortshagen, R. J. Holmes, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1154–1157.
- [86] K. Y. Cheng, R. Anthony, U. R. Kortshagen, R. J. Holmes, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1952–1956.
- [87] F. Maier-Flaig, J. Rinck, M. Stephan, T. Bocksrocker, M. Bruns, C. Kübel, A. K. Powell, G. A. Ozin, U. Lemmer, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 475–480.
- [88] B. Ghosh, Y. Masuda, Y. Wakayama, Y. Imanaka, J. Inoue, K. Hashi, K. Deguchi, H. Yamada, Y. Sakka, S. Ohki, T. Shimizu, N. Shirahata, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 7151–7160.
- [89] T. Lin, X. Liu, B. Zhou, Z. Zhan, A. N. Cartwright, M. T. Swihart, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6016–6022.
- [90] F. Erogogbo, T. Lin, P. M. Tucciarone, K. M. LaJoie, L. Lai, G. D. Patki, P. N. Prasad, M. T. Swihart, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 451–456.
- [91] F. Peng, J. Wang, G. Ge, T. He, L. Cao, Y. He, H. Ma, S. Sun, *Mater. Lett.* **2013**, *92*, 65–67.
- [92] J. K. El-Demellawi, C. R. Holt, E. Abou-Hamad, Z. A. Al-Talla, Y. Saini, S. Chaieb, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13794–13800.
- [93] M. A. Islam, T. K. Purkait, J. G. C. Veinot, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15130–15133.
- [94] J. Chen, *Materials* **2013**, *6*, 156–183.
- [95] H. Kim, M. Seo, M. H. Park, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2146–2149; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2192–2195.
- [96] a) P. Zuo, G. Yin, Y. Ma, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4878–4883; b) Y. Xu, Y. Zhu, C. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 9751–9757; c) J. Wu, X. Qin, H. Zhang, Y. B. He, B. Li, L. Ke, W. Lv, H. Du, Q. H. Yang, F. Kang, *Carbon* **2015**, *84*, 434–443.
- [97] a) I. H. Son, J. H. Park, S. Kwon, S. Park, M. H. Rümmeli, A. Bachmatiuk, H. J. Song, J. Ku, J. W. Choi, J. Choi, S. G. Doo, H. Chang, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7393; b) F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Mazzoni, F. Nobile, *J. Power Sources* **2014**, *269*, 873–882; c) J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, H. H. Kung, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2025–2027; d) M. Zhou, X. Li, B. Wang, Y. Zhang, J. Ning, Z. Xiao, X. Zhang, Y. Chang, L. Zhi, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 6222–6228.
- [98] M. Ko, S. Chae, S. Jeong, P. Oh, J. Cho, *ACS Nano* **2014**, *8*, 8591–8599.
- [99] W. Wang, P. N. Kumta, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2233–2241.
- [100] N. Liu, H. Wu, M. T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3315–3321.
- [101] a) B. Liang, Y. Liu, Y. Xu, *J. Power Sources* **2014**, *267*, 469–490; b) D. Ma, Z. Cao, A. Hu, *Nano Micro Lett.* **2014**, *6*, 347–358; c) X. Su, Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B. W. Sheldon, J. Wu, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1–23; d) M. R. Zamfir, H. T. Nguyen, E. Moyen, Y. H. Lee, D. Pribat, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9566–9586; e) J. R. Szczech, S. Jin, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 56–72; f) H. Kim, E. J. Lee, Y. K. Sun, *Mater. Today* **2014**, *17*, 285–297.

Eingegangen am 2. Juli 2015,  
veränderte Fassung am 18. September 2015  
Online veröffentlicht am 26. November 2015