

金屬奈米粒子的製造

郭清癸, 黃俊傑, 牟中原^{*}
國立台灣大學化學系及凝態中心
^{*}e-mail: cymou@ccms.ntu.edu.tw

摘 要

金屬奈米顆粒在許多領域都有極重要的應用性, 但如何製備出奈米尺度大小的金屬顆粒為一重要的研究課題。本篇文章主要是在介紹目前已知的金屬奈米粒子製備方法與其發展。

奈米顆粒金屬在科學及技術上有重要的影響, 它在許多領域裡都有很受重視的應用價值。在化學, 許多重要的催化劑是金屬, 如將它分散至奈米級的顆粒可以大幅地改進它的催化效率。舉例來說, 大塊金是一個惰性金屬, 難以參與化學反應, 但若為分散成粒徑範圍在 2 nm 的金顆粒, 則它在低溫對一氧化碳的氧化就有非常好的催化能力。另外, 奈米級的金屬都有獨特而強烈的吸光度, 它是來自電漿共振模式 (surface plasmon resonance), 此吸光特性強烈受到表面吸附分子影響, 故可作為感測器。在單電子元件, 金屬導線是一個極待發展的課題。而在磁性金屬 (如: 鐵、鈷或鎳), 若製成奈米顆粒則可研究其量子化特性。超導金屬如鋁、鉛在奈米尺寸下, 其超導性也大大地不同。

基於這些理由, 近來科學家就積極地發展各種方法來製造金屬奈米顆粒。由於大多數的應用, 是要積極發展奈米級金屬的特性, 它的製造就需要精確地控制其尺寸的大小及分佈, 這需要發展出各種不同的製造方法來達成。

由化學的觀點來看, 奈米粒子之製備並非只是將一堆粒子大小控制在 1-100nm 之範圍, 還需使其具有明確的 (well-defined) 及勻態的 (homogenous) 物理及化學性質, 如此方為一化學家所定義之新時代奈米材料之範疇。也就是說, 我們所製備出之奈米粒子, 雖尺度已至介尺度的大小, 在其光學性質、電學性質、磁學性質、型態 (morphology) 或是其他化學反應性 (如催化) 需具有可如傳統控制微觀化學分子之特性。

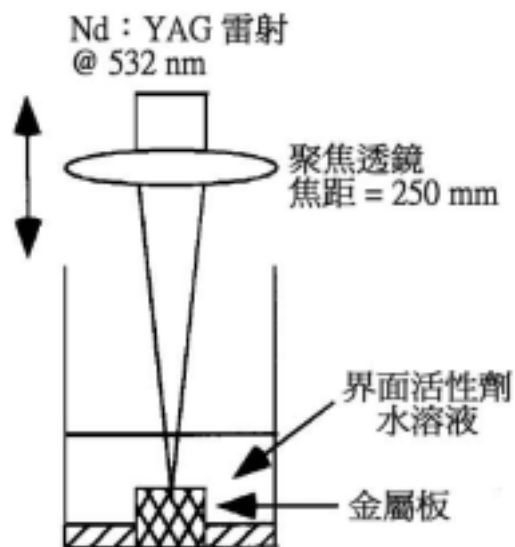
奈米粒子之製備可約略分為三大類¹, 第一類為利用高能量雷射不斷射擊, 將大塊的塊材打成奈米尺度大小之粒子, 一般稱為雷射消融法 (laser ablation method); 第二類為將金屬藉由各種原子化法氣化成氣態原子, 再控制其冷凝過程使其聚集成奈米尺度大小之固態粒子, 一般稱為金屬氣相合成法 (metal vapor synthesis method); 第三類為將各種溶液系統中之其它氧化態之金屬離子, 利用化學方法還原成奈米尺度大小之零價金屬粒子, 一般稱為化學還原法 (chemical reduction method)。

本文中將一一介紹這些製程：

1. 雷射消融法 (laser ablation method)

在傳統氣體團簇研究中，雷射消融法即為一極利於形成氣體分子團簇之方法，唯若欲形成大量之固態金屬奈米顆粒，只在氣相中進行，實不利其生成。故對金屬奈米顆粒的製備而言^{2, 3, 4}，多半係將雷射聚焦射入含有金屬塊材之各式溶液中，利用雷射光之高能消熔金屬，並藉由溶液所提供之低溫環境及穩定劑 (stabilizing reagent) 使所生成之奈米金屬粒子得以均勻分散於溶液中，並免於進一步發生融合 (coalescence)。

本文中，我們先介紹的雷射消融法系統為由 Kondow 所領導的研究群所發表之研究成果^{2, 3, 4}，他們所使用的裝置概圖如圖一，將與所欲形成金屬粒子具有同成分之金屬板 (純度大於 99.99%) 置於一盛有 10 毫升界面活性劑 (如 sodium dodecyl



圖一：雷射消融法之實驗裝置概圖
(取材自參考文獻二)。

sulfate, 簡稱 SDS) 水溶液的玻璃容器之底部，利用 Nd:YAG 雷射 (plused laser: pluse width 10 ns, repetition rate 10 Hz) 所產生之 1064 nm 或 532 nm (藉由 second harmonic 所生) 之雷射光，通過一焦距為 250 毫米之透鏡，照射至金屬板上直徑約 1-3 mm 範圍小點，其最大功率控制在 90 mJ/pulse 內，使消熔發生。

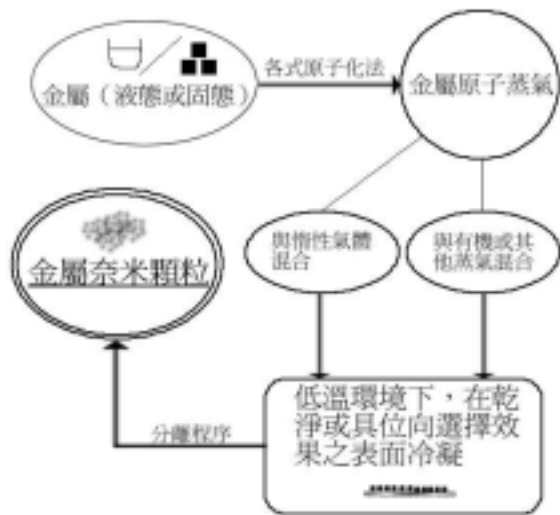
他們選用的金屬有銀與金。若為銀，則當 532 nm 之雷射光束開始照射時，可發現溶液逐漸轉成褐黃色，測量其可見光光譜可發現其於 400 nm (屬於銀奈米顆粒之特性吸收峰) 有高的吸收，進一步觀察其 TEM 電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy) 之照片，並分析其粒徑大小，可發現約 10 nm 之銀奈米粒子的大量形成；若為金，用 1064nm 雷射光束照射後，溶液逐漸轉成酒紅色，其可見光光譜在約 520 nm (屬於金奈米顆粒之特性吸收峰) 亦有相當高的吸收，其粒徑約為 6.1 nm。

奈米粒子在一定功率以上方能生成，粒子密度隨雷射功率等比例增加且平均粒徑隨雷射功率增加而增加，隨 SDS 濃度增加而降低，Kondow 研究群推知其可能之形成機構為當雷射消熔發生後，一高密度之金屬原子雲團在受光之金屬板上生成，而後金屬原子間之聚集與 SDS 接上金屬粒子之反應開始競爭，達到平衡即形成一定大小之金屬奈米粒子。

依此方法，成功大學的葉晨聖教授研究群將氧化銅粉末置於 2-丙醇中，以雷射照射生成銅奈米粒子⁵。Kondow 研究群則利用雷射進一步控制已形成金奈米粒子之解離與聚集效應⁶。其他研究群從大塊合金產生金銀合金奈米粒子⁷。

2. 金屬氣相合成法 (metal vapor synthesis)

此方法主要為利用氣態金屬原子本身容易形成聚集，藉由其他氣體之導引，將其導入低溫之環境，使其成核長晶並控制其大小在奈米尺度內（見圖二）。

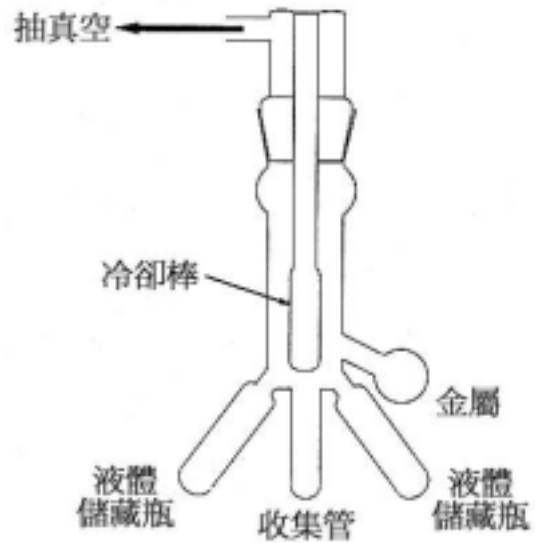


圖二：金屬氣相合成法過程示意圖。

2. 1. 早期發展過程：

此法最早之實驗裝置簡圖如圖三所示¹，為1927年由 Roginski 與 Schalnikoff 所發表，將鎘、鉛或銻加熱蒸發後，與苯或甲苯（有機稀釋劑）蒸氣在液態空氣所冷卻之冷卻棒上共凝聚（cocondensation），再藉由加熱分離之程序，獲得此金屬之膠體懸浮液。

另一個此方法發展過程中之經典過程為將真空腔抽至一定之真空度以上，充入低壓之純惰性氣體（氦或氬）利用惰性氣體的導流，使得由加熱坩堝中蒸發出之金屬煙霧向上移動，靠近充滿液態氬之冷卻棒，此時金屬蒸氣和惰性氣體產生多次碰撞而損失能量之金屬煙霧團，亦漸漸冷卻而形成過飽和蒸氣團，是以在冷卻棒上析出，並在其表面上積聚



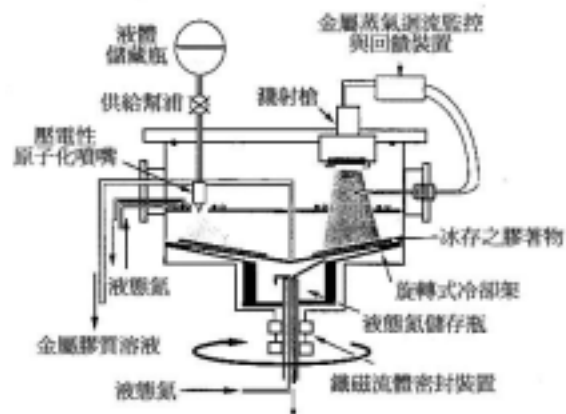
圖三：第一個用來製備膠態金屬的金屬氣相合成法反應器。金屬蒸氣與從液體儲藏瓶中蒸出的有機蒸氣共凝在冷卻棒上，然後此冰存之膠著物被融化進入收集管中（取材自參考文獻一）。

而成奈米尺度大小之金屬顆粒，再進一步分離即可收集到所需之奈米顆粒。

2. 2. 今日發展狀態：

時至今日，由於原子光譜學之研究已然成熟，對金屬原子化之方法尤為多樣化，並能精確控制其金屬蒸氣生成速度及載流氣體流速，是以原子化儀器如：火焰原子化器（flame atomizer）、電熱原子化器（electrothermal atomizer）或輝光放電原子化器（glow discharge atomizer）皆可直接用為此方法之原子化源，除此之外，氬氣濺射（Argon sputtering）、場發射（field emission）、電子束法或雷射消融（laser ablation）亦可當作原子化金屬固體之媒介。圖四為一1990年代初期發展之真空冷凝法儀器裝置概圖。

其中可藉由控制惰性氣體的壓力、溫度及蒸發物質的溫度來控制奈米顆粒粒徑大小，不過由於此方法不利於大量製備，又較費時間，因為需將真空腔抽到一定之真空度以上方可進行，在實際應用上受到較多限制。



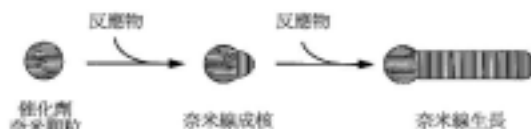
圖四：製備金屬顆粒之濺射源金屬蒸氣/液化氣體反應器之概圖（取材自參考文獻一）。

2. 3. 氣液固生長法 (VLS)

延伸上述之方法，若將氣體沈積於一略溶之液滴（奈米大小），則發展出 VLS 法。使氣態金屬在沈積時具有特定之位向，進而控制粒子之大小或形態，通常可長出一維棒狀之奈米金屬。

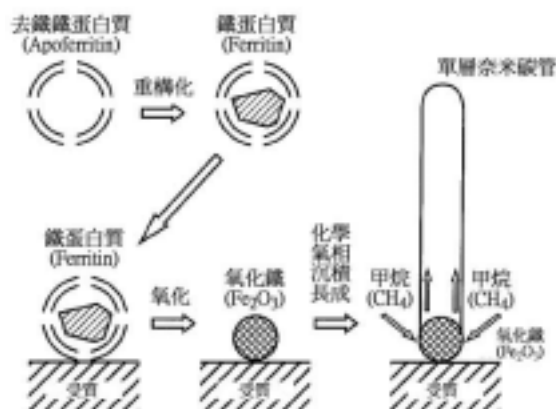
在許多應用中，我們所希望的奈米顆粒形狀是一維的長線。我們如何能達到這目的呢？這是最近幾年重要的研究課題。在台灣，現在也有很積極的研究工作在發展，主要有師大化學系的陳家俊教授所領導的研究群⁹。在此我們先介紹蒸汽液體生長法 (Vapor Liquid Solid Growth)，它是利用一種催化劑的奈米顆粒而引發反應物吸附，溶解，過飽和而長成一維奈米線。如圖五所示⁹，在足夠高的溫度下，催化的奈米顆粒為液態，當氣體於催化劑上

分解而生成某金屬，而該金屬溶於催化劑，達到過飽和析出而成金屬奈米線。如圖所示，該線的尺寸取決於催化粒子的大小。一個例子是利用 Fe-Si 共存相行為而達成奈米矽導線的合成⁹。最近陳家俊及其同事則棒狀之 GaN，並研究它的光譜行為⁹。



圖五：利用催化性奈米顆粒成長一維奈米導線之概圖。反應分子吸附於奈米催化粒子上，持續於催化劑與奈米導線介面上生成，長成奈米線。（取材自參考文獻九）。

在 VLS 裡，催化的奈米粒子是液體（高溫下），但是催化劑也可以是固體的奈米顆粒，它同樣也可以控制奈米線的成長。最近史丹福大學的戴教授 (Dai, H.) 發展出一個可以控制直徑的方法合成單層奈米碳管¹⁰。如圖六所示，他們利用一種可加鐵的去鐵蛋白質 (Apoferitin) 去形成含鐵內核，其尺寸是可以控制的。經氧化後得到 1-5nm（可選擇



圖六：利用氧化鐵奈米顆粒催化，成長單層奈米碳管之流程（取材自參考文獻十）。

控制的)的 Fe₂O₃ 顆粒, 然後以甲烷為碳源於 900 環境下, 在奈米大小的 Fe₂O₃ 表面分解, 所形成的碳原子遂沿 Fe₂O₃ 顆粒表面生長, 成為單層奈米碳管。他們發現所選擇的 Fe₂O₃ 顆粒尺寸可決定所生成奈米碳管的直徑大小。

3. 化學還原法 (chemical reduction method)

化學還原法, 簡單而言, 即為將各種具有保護基或不具有保護基的溶液中之各種氧化態的金屬離子, 藉由還原劑或電化學系統, 在自由空間 (free space) 或侷限空間 (confined space) 中還原成零價 (zerovalent) (見圖七)



圖七：化學還原法之分類概圖

我們分兩部分來討論化學還原法：

3.1 自由空間中的化學還原法

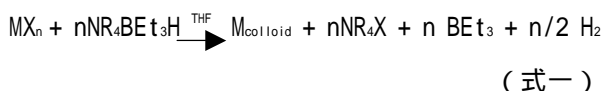
在自由空間中, 即一溶液系統中, 進行還原反應者, 則稱之為自由空間中的化學還原法, 約略可

再將之分為四小子題, 分別為鹽類還原法 (salt reduction)、電化學法 (electrochemical method)、聲化學製備法 (sonochemical preparation) 及種晶促進長成法 (seed-mediated growth), 底下將一一介紹：

3.1.1. 鹽類還原法

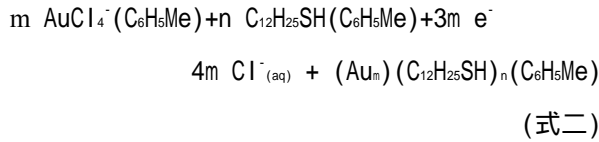
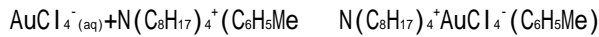
在許多金屬中, 金是最早開始被廣泛研究的膠態金屬, 此法早在偉大科學家法拉弟手中被展示過¹, 他將 [AuCl₄]⁻ 水溶液 (chloroaurate) 以磷 (phosphorus) 還原, 呈現出膠體金之深紅色溶液, 當時他並無法對所製出之金奈米顆粒作粒徑分析, 但由 Thomas, J. M. 於現代重複其實驗過程, 所得之粒子進行分析, 發現其直徑大小分佈範圍在 3-30nm。

除在水溶液中, 還原反應尚可在有機溶劑中進行¹¹, 其反應式如式一,

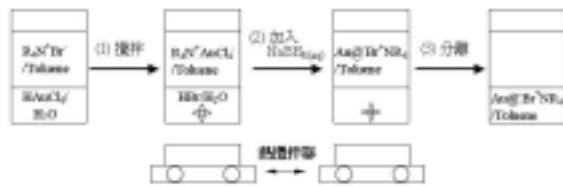


族 6-11 之金屬鹽類加入 THF 溶劑中, 以四級銨鹽 (NR₄BEt₃H, tetraalkylammonium hydrotriorganoborates) 還原金屬離子而得膠體粒子, 其反應所生之 NR₄X 更進一步包覆在膠體粒子外圍形成保護層, 溶液轉為棕紅色, 此時所獲得之金屬粒子已可藉由將 THF 加熱蒸發, 而得到其粉末, 並可再溶入有機溶劑中使用。

但金屬鹽類本身在非極性有機相中之溶解度較低, 欲獲得所需求之產量有其限制, 因此有了所謂相轉移合成法¹²的發展 (見式二),



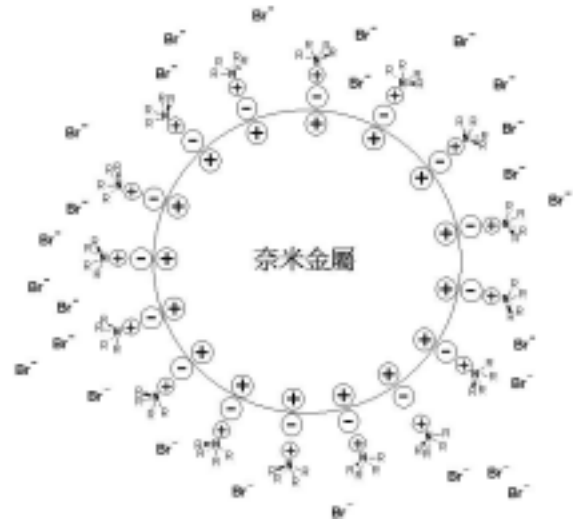
他們將氯金酸(HAuCl₄)水溶液與溶有四級銨鹽和正十二烷基硫醇之甲苯溶液混合攪拌(見圖八),此時[AuCl₄]⁻會以離子對形式與有機相中帶正電荷之四級銨鹽結合,藉此由水相中轉移到有機相。待[AuCl₄]⁻轉移至一定程度後,加入NaBH₄(aq),還原[AuCl₄]⁻,使其由Au(III)還原成零價金原子,此時有機相中之硫醇會吸附在生成顆粒的表面,穩定奈米顆粒,避免其互相聚集,並可限制其粒徑大小。



圖八：相轉移合成法之實驗流程圖

在本方法中,四級銨鹽的效用為相轉移試劑,將金屬離子由水相中轉移至有機相,而硫醇扮演的角色為顆粒的保護劑。此反應可藉由變換硫醇碳鏈之長度來控制顆粒大小;亦可不添加硫醇,藉反應進行所生之四級銨基保護奈米顆粒(見圖九),在實際合成上相當容易。

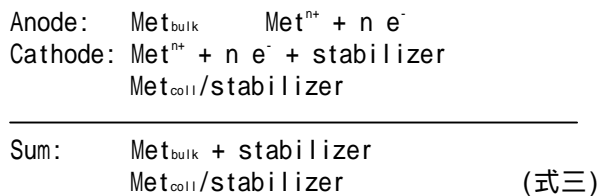
鹽類還原法對其他金屬離子^{13, 14, 15}如鈷、鐵、銀或其他金屬皆有很好的適用性,只需變動不同有機相溶劑、界面活性劑、還原劑、穩定試劑及反應溫度即可針對不同金屬發展簡易之奈米顆粒製程,對粒徑大小及形態控制皆十分良好。



圖九：利用界面活性劑NR₄Br保護奈米金屬粒子之概圖

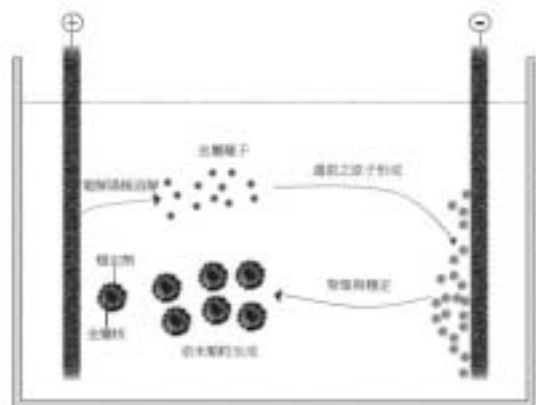
3.1.2. 電化學法

既然使用還原法可以將溶液中金屬離子還原成奈米顆粒,那電化學裝置亦具有製備金屬奈米粒子之可能性,在1994年首先由¹⁶Reetz, M. T.與Helbig, W.展示了使用電化學方法來生成某些過渡金屬奈米顆粒,而其粒徑大小可以簡單地藉由控制電解裝置的電流來調整。其實驗裝置圖如圖十¹⁷所示,反應式如式三:



裝置包含了兩電極與約50-250毫升電解質溶液,其中陽極的金屬塊被轉變為金屬團簇,實驗在氫氣環境中,使用無氧溶液進行,輔助電極包含有四級銨

鹽，做為金屬團簇的穩定劑。因此，金屬在陽極被氧化後，形成金屬離子遷移到陰極，生成零氧化態金屬，表面包覆著四級銨鹽穩定劑。在他們進行的實驗中，當電流強度密度為 0.1 mA/cm^2 ，可獲得平均粒徑約 4.8 nm 的鈀奈米顆粒。隨著電流強度密度增加，所得之平均粒徑越小。這一裝置對鈀、鎳、鉑鈀合金的奈米顆粒製備都可適用，並有相當良好的粒徑選擇效果。



圖十：奈米尺寸過渡元素金屬顆粒之電化學法製備概圖（取材自參考文獻十七）。

此外，國內中正大學王崇人教授研究群亦將其應用到金棒狀奈米顆粒的製備上，有非常好的成果（見圖十一）¹⁸；Tichelaar, F. D. 所領導的研究群亦使用此方法來製備銀的奈米顆粒¹⁹。

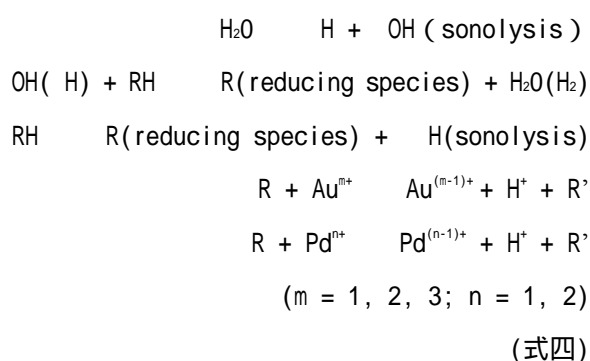
3.1.3. 聲化學製備法

此法與鹽類還原法非常類似^{20, 21, 22}，只是未加入還原劑，而是利用超音波來促成還原。將反應瓶置於超音波震盪器（ultrasonic oven）中，利用超音波震盪所生成之還原性自由基還原金屬離子（見式四），生成奈米金屬顆粒。實驗細節為將金屬鹽類



圖十一：電化學法所得之棒狀金屬奈米顆粒電子顯微鏡照片（取材自參考文獻十八）。

水溶液置於玻璃瓶中，並加入適當的界面活性劑（如：四級銨鹽或其他水溶性高分子），以穩定生成之奈米顆粒，然後將玻璃瓶置於超音波震盪器中，進行震盪，經過約十分鐘，反應即完成。其可能之還原劑為如式四



由震波所產生之氣穴或氣穴與溶液間介面所生成之 OH 或 H ，還原溶液或介面中之碳鍊分子，使其產生 R 自由基；或由介面間的 RH 受震盪而形成 R 自由基，藉此與金屬離子行氧化還原反應，逐步將

其他氧化態之金屬離子還原成零價金屬奈米顆粒。此方法目前主要被應用在鈮及金奈米顆粒製備上。

3.1.4. 種晶促進長成法

此方法為先於待還原之金屬離子溶液中加入事先製備好之小粒徑（小於 10 nm）金屬奈米顆粒作為種晶，再滴加還原劑，還原生成所需大小之金屬奈米顆粒。若預先加入之金屬奈米種晶與欲形成之金屬奈米顆粒為同一金屬，則稱為勻相（homogeneous）種晶促進長成；若為不同金屬，則稱為異相（heterogeneous）種晶促進長成。在此分別簡單介紹實際的例子：

（1）以勻相法來說，雖然以預先形成的金屬種晶作為成核（nucleation）中心在製備金屬奈米顆粒之應用已有很長的歷史，在參考文獻 23 中，他們成功地控制了生長（growth）過程中無可避免附加成核現象之產生。他們使用預先製備好 12nm 左右的金屬奈米顆粒，進一步滴加還原劑於 $AuCl_4^-$ 溶液，他們發現，滴加還原劑的速度對成核與生長間的控制有很大的影響，緩慢滴加可以抑制成核的進行，有利於生長的發生，進一步使粒子大小分佈有較好的控制；反之，若滴加還原劑速度過快，則成核不斷干擾生長，會使得粒徑分佈因此變寬。

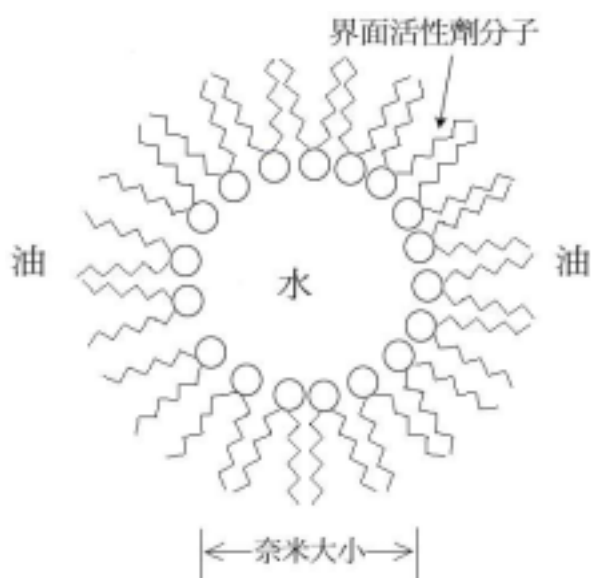
（2）對異相法而言²⁴，他們使用了 $Au_{101}(PPh_3)_2Cl_5$ 團簇（金核心大小約 1.5nm）作為種晶，在有其他可穩定金屬顆粒之高分子存在下，加熱分解溶液中的 $Bi[N(SiMe)_3]_3$ ， $Sn(NMe_2)_2$ ，或 $In(C_5H_5)$ ，可得到 9.3 nm Bi 顆粒、25.4 nm Sn 顆粒及 7.1 nm In 顆粒，雖其中間還殘留有部分金，但這樣的結果已經是在這方面的突破。

3.2 侷限空間中的化學還原法

侷限空間之意為在溶液中具有反微胞（reverse micelle）、微乳液（microemulsion or miniemulsion）或 Dendrimer 的存在，因此可充當為奈米反應器（nanoreactor），使金屬離子的還原發生在一侷限於奈米尺度大小的空間中，使得合成出來之奈米顆粒具高度的粒徑分佈均一性。我們將簡單介紹這幾個利用奈米反應器的實際例子：

3.2.1. 反微胞（微乳液）

與水溶液中微胞為疏水端被包覆在內，親水端暴露在外不同；反微胞為在非極性溶劑中，界面活性劑呈現疏水基向外，親水基向內之三維類球型結構（見圖十二），是以若能利用反微胞系統之特性形成一定大小之反微胞，再添加還原劑，使得還原反應在其中進行，則我們可以預期將得到粒徑控制良好的奈米顆粒，這部分的實驗工作，主要為 Pileni, M. P. 發展²⁵，藉由控制反微胞大小與反微胞中水與



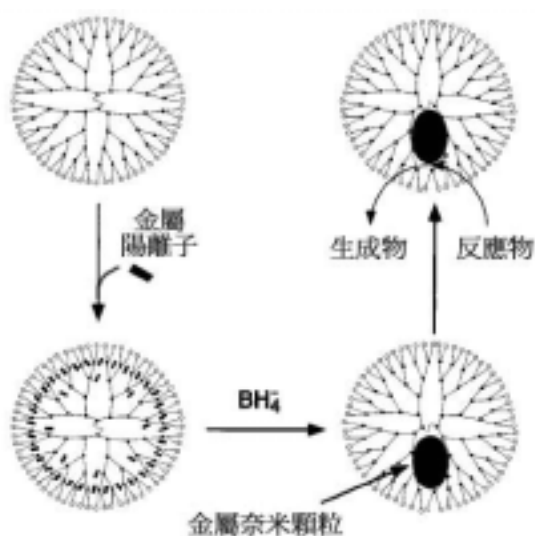
圖十二：反微胞系統之剖面概圖

界面化性劑之比，可以控制生成奈米顆粒之大小與形狀。除此之外，尚可以利用微胞系統來進行實驗，對奈米顆粒大小及形態作有效的控制。此外，尚可利用微胞系統對已成形之金奈米棒藉由加熱而改變其形狀²⁶。

此外，尚可利用水在臨界超流體二氧化碳所形成的微乳液（與反微胞同義），在其中進行還原反應，生成銅及銀之奈米顆粒²⁷。

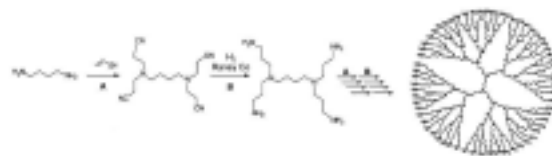
3.2.2. Dendrimer

他是近年來所發展出來呈樹枝狀的分子，利用 dendrimer 製造金屬奈米顆粒的簡圖如圖十三所示



圖十三：利用 dendrimer 製備並保護金屬奈米顆粒及行催化作用之流程概圖（取材自參考文獻二十八）。

²⁸，先在溶液中合成一代一代相接之 dendrimer（其製備簡圖見圖十四²⁹），藉由金屬離子與上面之氮生成配位，再添入還原劑即可使金屬離子在此三維侷限空間中還原，生成奈米顆粒後被保護（由於立體



圖十四：dendrimer 的形成過程概圖（取材自參考文獻二十九）。

效應）於 dendrimer 之中保護住。由此方法生成金屬奈米顆粒的好處有²⁸：(1)dendrimer 模版本身具有高一一致性的組成與結構，因此可產生明確尺寸之奈米顆粒複製品；(2)奈米顆粒被保護在 dendrimer 中，因此不會進一步聚集；(3)被保護之奈米粒子為受立體效應所限，因此一定比例的表面保持良好之反應性，對參與後續催化有可預期之應用性；(4)dendrimer 分支可被利用為控制小分子（受質）進出此催化反應器選擇之閘門；(5)dendrimer 末端可經由修飾改變其溶解度，或接上其他高分子及表面。

結語

經過過去十年以來的努力，科學家今日對奈米金屬顆粒的製備已經發展很多物理及化學方法，可以精準地控制其大小及形狀。這些方法都不是可以廣用於所有金屬。為了特定目的而要合成特定形狀的奈米金屬，必須要有所選擇。讀者需對各方法的基本原理有所瞭解才能活用。本文只是做基本的介紹。

在未來，我們可以預期有許多更好的新製備方法發展出來。但我們也更期望有以下發展：

- (1) 金屬奈米顆粒所形成的超晶格及其物性。
- (2) 金屬奈米顆粒及表面吸附分子的作用。

(3) 金屬奈米顆粒形狀的精確控制。

(4) 難以還原的元素之奈米粒子製備，如矽、鋁等。

(5) 奈米金屬粒子的純化及分離。

參考文獻：

1. Bradley, J. S., The Chemistry of Transition Metal Colloids. In *Clusters and Colloids*; Schmid, G., Ed.; VCH Publishers: New York, NY(USA), **1994**; pp 459-537.
2. Mafuné, F.; Kohno, J.-Y.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. Structure and Stability of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution Produced by Laser Ablation. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8333-8337.
3. Mafuné, F.; Kohno, J.-Y.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9111-9117.
4. Mafuné, F.; Kohno, J.-Y.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 5114-5120.
5. Yeh, M.-S.; Yang, Y.-S.; Lee, Y.-P.; Lee, H.-F.; Yeh, Y.-H.; Yeh, C.-S. Formation and Characteristics of Cu Colloids from CuO Powder by Laser Irradiation in 2-Propanol. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6851-6857.
6. Mafuné, F.; Kohno, J.-Y.; Takeda, Y.; Kondow, T. Dissociation and Aggregation of Gold Nanoparticles under Laser Irradiation. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 9050-9056.
7. Lee, I.; Han, S. W.; Kim, K. Production of Au-Ag Alloy Nanoparticles by Laser Ablation of Bulk Alloys. *Chem. Commun.* **2001**, 1782-1783.
8. Chen, C.-C.; Yeh, C.-C. Large-Scale Catalytic Synthesis of Crystalline Gallium Nitride Nanowires. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 738-741.
9. Hu, J.; Odom, T. W.; Lieber, C. M. Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 435-445.
10. Li, Y.; Kim, W.; Zhang, Y.; Rolandi, M.; Wang, D.; Dai, H. Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes. *J. Phys. Chem. B* to be published.
11. Bönemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Joußen, T.; Korall, B. Formation of Colloidal Transition Metals in Organic Phases and Their Application in Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312-1314.
12. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801-802
13. Puntès, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science* **2001**, 291, 2115-2117.
14. Guo, L.; Huang, Q.; Li, X.-Y.; Yan, S. Iron Nanoparticles: Synthesis and Applications in Surface Enhanced Raman Scattering and Electrocatalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 1661-1665.

15. Park, S.-J.; Kim, S.; Lee, S.; Khim, Z. G.; Char, K.; Hyeon, T. Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8581-8582.
16. Reetz, M. T.; Helbig, W. Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401-7402.
17. Reetz, M. T.; Winter, M.; Breinbauer, R.; Thomas, T.-A.; Vogel, W. Size-Selective Electrochemical Preparation of Surfactant-Stabilized Pd-, Ni- and Pt/Pd Colloids. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1084-1094.
18. Yu, Y.-Y.; Chang, S.-S.; Lee, C.-L.; Wang, C. R. Chris. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6661-6664.
19. Kortenaar, M. V. ten.; Kolar, Z. I.; Tichelaar, F. D. Formation of Long-Lived Silver Clusters in Aqueous Solution by Anodic Dispersion. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2054-2060.
20. Okitsu, K.; Bandow, H.; Maeda, Y. Sonochemical Preparation of Ultrafine Palladium Particles. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 315-317.
21. Okitsu, K.; Mizukoshi, Y.; Bandow, H.; Yamamoto, T. A.; Nagata, Y.; Maeda, Y. Synthesis of Palladium Nanoparticles with Interstitial Carbon by Sonochemical Reduction of Tetrachloropalladate() in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5470-5472.
22. Mizukoshi, Y.; Okitsu, K.; Maeda, Y.; Yamamoto, T. A.; Oshima, R.; Nagata, Y. Sonochemical Preparation of Bimetallic Nanoparticles of Gold/Palladium in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7033-7037.
23. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2313-2322.
24. Yu, H.; Gibbons, P. C.; Kelton, K. F.; Buhro, W. E. Heterogeneous Seeded Growth: A Potentially General Synthesis of Monodisperse Metallic Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9198-9199.
25. Pileni, M. P. Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies. *Langmuir* **1997**, *13*, 3266-3276.
26. Mohamed, M. B.; Ismail, K. Z.; Link, S.; El-Sayed, M. A. Thermal Reshaping of Gold Nanorods in Micelles. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9370-9374.
27. Ohde, H.; Hunt, F.; Wai, C. M. Synthesis of Silver and Copper Nanoparticles in a Water-in-Supercritical-Carbon Dioxide Microemulsion. *Chem. Mater.* to be published.
28. Crooks, R. M.; Zhao, M.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. K. Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Application to Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181-190.
29. Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W. About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **1999**, *1665-1688*.