

# Nanopartikulär geprägte Polymere für die größenselektive Erkennung von Nanopartikeln\*\*

Shlomit Kraus-Ophir, Julia Witt, Gunther Wittstock und Daniel Mandler\*

**Abstract:** Citrat-stabilisierte Goldnanopartikel von 15 und 33 nm Durchmesser wurden durch Langmuir-Blodgett-Transfer bei pH 5 gleichzeitig mit einer Monolage positiv geladenen Polyanilins auf einen Träger aus leitfähigem Indium-dotiertem Zinnoxid (ITO) übertragen. Filme aus 1–3 Lagen Polyanilin mit 1–3 nm Dicke wurden hergestellt und durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Rasterkraftmikroskopie (AFM) sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie charakterisiert. Nach Elektrooxidation der Goldnanopartikel in 0.1M KCl blieben Kavitäten im Film zurück, die durch SEM analysiert werden konnten. Diese Kavitäten waren in der Lage, Analytnanopartikel aus einer Lösung bei pH 10 wieder einzufangen, und zeigten dabei Größenausschlussverhalten. Die Menge der durch die Kavitäten aufgenommenen Nanopartikel war leicht durch die Ladung zu analysieren, die mit der Elektrooxidation dieser Partikel in 0.1M KCl nach Waschen mit Wasser assoziiert war. Die Größenausschlusseigenschaften verbesserten sich mit der Zahl der übertragenen Langmuir-Blodgett-Lagen.

Nanotoxizität ist ein neues Wissenschaftsgebiet,<sup>[1]</sup> das die Entwicklung geeigneter Hilfsmittel zur Bestimmung von Nanoobjekten wie metallischen Nanopartikeln (NPs) erfordert. Diese Hilfsmittel sind entscheidend, um unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Nanoobjekten und Organismen beispielsweise durch Permeation, Akkumulation und chemische Umwandlung zu verfolgen. Die Wechselwirkungen, die die Nanotoxizität bestimmen, werden durch den Kern, die Größe, die Form und die stabilisierende Hülle der Objekte beeinflusst.<sup>[2]</sup> Folglich gibt es einen zunehmenden

Bedarf an geeigneten Methoden für die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen technisch erzeugten Nanoobjekten und Grenzflächen. In der Literatur sind Ansätze für die Messung einzelner Partikel auf Basis ihrer Größe bekannt.<sup>[3]</sup> Allerdings stehen noch keine einfachen, miniaturisierten und kostengünstigen Sensoren für eine spezifische Erkennung von NPs nach den oben genannten Kriterien zur Verfügung.

Hier präsentieren wir ein neues Konzept für die selektive Erkennung von NPs mithilfe einer Polymermatrix, die zuvor mit den gleichen NPs geprägt wurde. Dieses Material kann als nanopartikulär geprägtes Polymer (NIP, Nanoparticle-Imprinted Polymer) bezeichnet werden, in Analogie zu den bekannten molekular geprägten Polymeren (MIPs, Molecularly Imprinted Polymers).<sup>[2a,4]</sup> Bei der Polymerisation von MIPs assoziieren molekulare Analyten mit geeigneten Monomeren und werden anschließend in das Polymer eingebettet. Durch Entfernung der Template bilden sich komplementäre Kavitäten, die später eine selektive Erkennung des Analyten ermöglichen. Vor kurzem wurde diese Herangehensweise auf große Moleküle wie Proteine und lebende Organismen erweitert.<sup>[5]</sup> NIPs als Volumenmaterial wurden von Koenig und Chechik<sup>[6]</sup> eingeführt, wobei polymerisierbare Liganden zur Stabilisierung von Goldnanopartikeln (AuNPs) Verwendung fanden. Die Liganden wurden vernetzt, und der Au-Kern wurde anschließend chemisch geätzt. Das resultierende NIP zeigte selektive Sorption von kleinen AuNPs. Nähere Untersuchungen ergaben, dass sich anstelle einer kontinuierlichen Matrix Polymerkügelchen um die Templat-NPs gebildet hatten.<sup>[7]</sup> Allerdings wurde weder der Versuch unternommen, dünnere NIP-Filme zu entwickeln, noch der, das resultierende Pulver für sensorische Anwendungen zu nutzen.

Unser Ansatz zielt auf dünne NIP-Filme als Erkennungselement für effiziente und schnelle Erfassungsgeräte ab. NPs wurden bereits mit verschiedenen Methoden, wie galvanischer Abscheidung,<sup>[8]</sup> Schleuder-<sup>[9]</sup> und Tauchbeschichtung,<sup>[10]</sup> Schicht-um-Schicht-<sup>[11]</sup> und Vakuumabscheidung,<sup>[12]</sup> in dünne Filme eingebettet. Ein erfolgversprechender Ansatz ist die Langmuir-Blodgett(LB)-Technik. Diese ermöglicht den Einbau von Nanoobjekten in Monolagen, die aus Amphiphilen gebildet werden.<sup>[13]</sup> Zweidimensionale Nanokomposite setzen sich aus einem organischen LB-Film und NPs zusammen und wurden durch Codispersion beider Komponenten,<sup>[14]</sup> durch Bildung von NPs direkt an der Wasser-Luft-Grenzfläche<sup>[15]</sup> oder durch elektrostatische Extraktion der NPs aus der Subphase in den LB-Filmen<sup>[16]</sup> angeordnet.

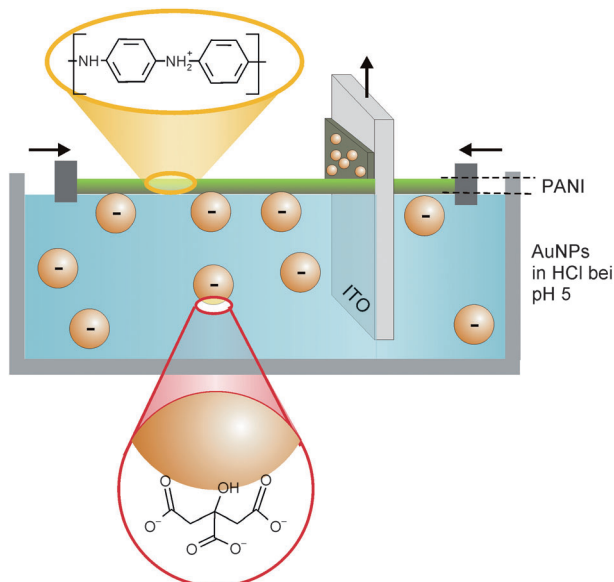
Hier wurde der letztgenannte Ansatz verfolgt. Citrat-stabilisierte AuNPs wurden in der wässrigen Subphase (pH 5) eines Langmuir-Trogs gelöst, und eine Polyanilin(PANI)-

[\*] S. Kraus-Ophir, Prof. D. Mandler  
Institut für Chemie, Hebräische Universität Jerusalem  
Jerusalem 91904 (Israel)  
E-Mail: mandler@vms.huji.ac.il  
Homepage: <http://www.ch.huji.ac.il/mandler>  
J. Witt, Prof. G. Wittstock  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
Center of Interface Science, Institut für Chemie  
26111 Oldenburg (Deutschland)

[\*\*] Die Untersuchungen wurden durch die German Israeli Foundation (Projekt-Nr. 1074-49.10/2009) und The Harvey M. Krueger Family Center for Nanoscience and Nanotechnology of the Hebrew University finanziell gefördert. S. Kraus-Ophir dankt für Unterstützung durch die Eshkol und CAMBR Scholarships. Wir danken A. E. Wright (Thermo Fischer Scientific) für den Zugang zu XPS-Geräten und die hochqualifizierte technische Unterstützung bei der Durchführung der XPS-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305962> zu finden.

Lage wurde an der Wasser-Luft-Grenzfläche verteilt. Diese Lage ist bei pH 5 positiv geladen, während die Citrat-stabilisierten AuNPs beim gleichen pH-Wert eine negative Ladung tragen. Die extrahierten AuNPs assoziieren stark mit dem PANI-Film und bilden ein vororganisiertes Komposit an der Wasser-Luft-Grenzfläche (Abbildung 1). Die Langmuir-Methode bietet viele Vorteile für eine sehr reproduzierbare Or-

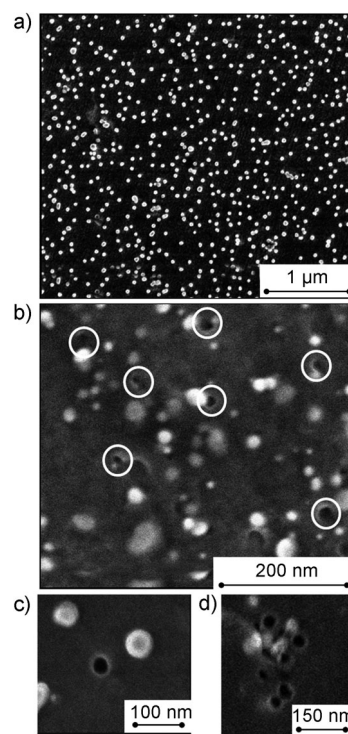


**Abbildung 1.** Durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen positiv geladenem PANI und negativ geladenen AuNPs bildet ein Nanokomposit und ermöglicht den Transfer auf ITO.

ganisation von Kompositen mit präziser Kontrolle über Dicke und Oberflächenkonzentration der AuNPs. Der Oberflächendruck, der zur Herstellung kompakter Filme verwendet wurde, bestätigte die Extraktion der AuNPs durch den Langmuir-Film (Hintergrundinformationen SI.1).

Die Nanokompositfilme wurden vertikal auf ein Indium-Zinnoxid (ITO)-Substrat übertragen. Aufeinanderfolgende Übertragungen führten zu Multilagen (Hintergrundinformationen SI.2). ITO als fester Träger ermöglicht sowohl elektrochemische als auch optische Anregungen. Abbildung 2a zeigt eine rasterelektronenmikroskopische (SEM-) Aufnahme der Nanokompositfilme von AuNPs in PANI (AuNP@PANI). Die gut dispergierten, zufällig angeordneten AuNPs sind deutlich sichtbar.

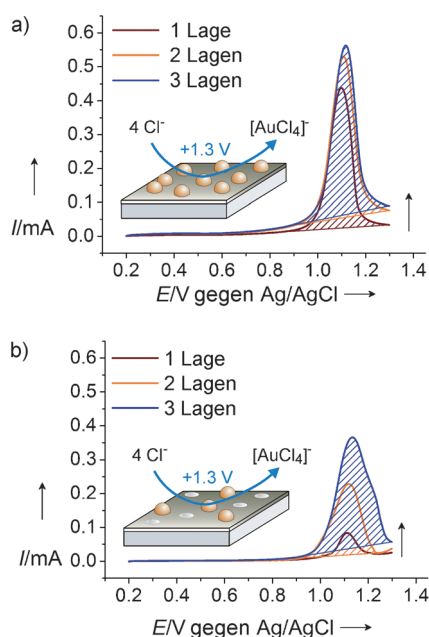
Die Herstellung der NIPs wurde durch eine kontrollierte Freisetzung der AuNPs durch elektrochemische Oxidation des metallischen Goldkerns in einem chloridhaltigen Elektrolyten erreicht. Abbildung 2b–d zeigt die Kavitäten, die durch die AuNPs in einen PANI-Film aus zwei LB-Lagen geprägt wurden. Die Größe der Kavitäten war gewöhnlich kleiner als der Durchmesser der Templat-AuNPs (Abbildung 2c). Da der NP-Durchmesser (33 nm) größer war als die Lagendicke des PANI-Films, d. h. 1 nm für eine Monolage, ist dies nicht überraschend. Allerdings ist es möglich, dass das PANI sich teilweise zu Multilagen auffaltete.<sup>[16b]</sup> Die Dicke wurde mit Rasterkraftmikroskopiemessungen in Lösung ve-



**Abbildung 2.** SEM-Aufnahmen von zwei LB-Lagen eines AuNP@PANI-Nanokomposit-AuNP von 33 nm Durchmesser, abgeschieden bei  $28 \text{ mN m}^{-1}$  a) vor und b–d) nach der elektrochemischen Auflösung von Gold.

rifiziert (siehe Abbildung SI.2 in den Hintergrundinformationen). Eine statistische Bildanalyse zeigte zudem, dass der Kavitätendurchmesser sich mit der Zahl der Lagen nicht ändert (Hintergrundinformationen SI.3). Bei der elektrochemischen Oxidation lösten sich nicht alle eingebetteten AuNPs auf, wie durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestätigt wurde (Hintergrundinformationen SI.4). Einige AuNPs blieben chemisch unverändert, vermutlich wegen der Trennung von der Substratelektrode durch PANI, das unter den experimentellen Bedingungen elektrisch isolierend ist.<sup>[17]</sup> Eine weitere Partikelpopulation wurde oxidiert, verblieb aber innerhalb der Matrix, selbst nach siebenstündigem Anlegen eines positiven Potentials ( $E = 1.3 \text{ V}$  gegen Ag/AgCl). Höchstwahrscheinlich bedeckt ein PANI-Film diese AuNPs und behindert den Zutritt von Chloridionen (erforderlich für die Auflösung).

Abbildung 3a zeigt repräsentative lineare Sweep-Voltammogramme (LSVs) zur erstmaligen Entfernung der Template von NIP-beschichtetem ITO, das aus 1–3 LB-Lagen von AuNP@PANI besteht. Die Erkennungsfähigkeit der NIPs wurde durch Eintauchen in eine AuNP-haltige alkalische Lösung (pH 10) untersucht, bei der der PANI-Film ungeladen ist (siehe experimentellen Teil der Hintergrundinformationen), um so unspezifische elektrostatische Anziehung zwischen der Polymermatrix und den negativ geladenen AuNPs zu vermeiden. Nach der Wiederaufnahme der AuNPs und schonender Reinigung mit Wasser wurde ein weiteres LSV in 0.1 M KCl (Abbildung 3b) aufgezeichnet, das mit dem LSV zur Entfernung des Templates (Abbildung 3a) vergli-



**Abbildung 3.** LSVs von 1–3 abgeschiedenen NIP-Lagen (33-nm-AuNPs) in 0.1 M KCl, aufgezeichnet mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $50 \text{ mVs}^{-1}$ : a) Entfernung der ursprünglich eingebauten AuNPs; b) Entfernung der wiederaufgenommenen AuNPs.

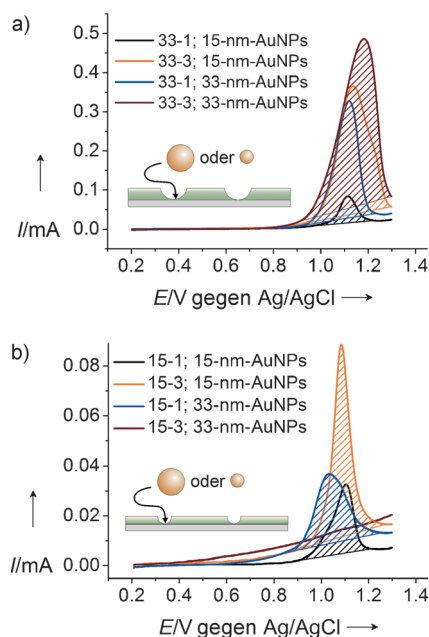
chen wurde. Ein besseres Verständnis lieferte der Vergleich der Ladungsdichten, die aus der Integration der Ströme bezüglich der Zeit erhalten wurden (siehe Tabelle SI.2 in Hintergrundinformationen SI.5 mit statistischen Ergebnissen und Diskussion der Bedeutung dieser Zahlen). Die Ladungsdichte bei der erstmaligen Entfernung der AuNP-Template erhöhte sich mit der Zahl abgeschiedener LB-Lagen wegen einer kumulativen Abscheidung von AuNPs in jeder Lage.<sup>[16b]</sup> Die Ladung für die Oxidation wiederaufgenommener AuNPs erhöhte sich ebenfalls mit der Zahl abgeschiedener Lagen, da eine Lage mit mehr NP-Template zu einem NIP mit einer höheren Dichte an Kavitäten für die Wiederaufnahme führte. Eine solcher Film ergab daher ein NIP mit höherer Kapazität (Beschreibung der Kapazität siehe Hintergrundinformationen SI.5). In allen Fällen befand sich die Oxidationsladungsdichte für geprägte und wiederaufgenommene AuNPs innerhalb derselben Größenordnung. Dies impliziert eine hohe Effizienz der NIPs für die Wiederaufnahme. Das Verhältnis  $r = \langle Q_{\text{Analyt}} \rangle / \langle Q_{\text{Templat}} \rangle$  zwischen den mittleren Ladungsdichten erhöhte sich für die Oxidation der wiederaufgenommenen Analyt-AuNPs und für die Oxidation der Templat-AuNPs mit der Lagendicke. Das Verhältnis  $r$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass eine gebildete Kavität während der Wiederaufnahme und des Eintauchens in eine Spüllösung ein NP zurückhalten kann. Dieser Trend ist verständlich, weil mehrlagige LB-Filme zu tieferen Kavitäten führten, die die Grenzflächenwechselwirkungen zwischen NIP und AuNPs verstärkten. Es ist wichtig zu erwähnen, dass an ähnlichen, nicht geprägten PANI-Lagen, die über Nacht in eine basische AuNP-Lösung eingetaucht wurden, anschließend keine Goldelektrooxidation auftrat. Dies verdeutlicht die zentrale Bedeutung der durch Template gebildeten Kavitäten im NIP. Da PANI in neutraler 0.1 M KCl-Lösung isolierend wirkt,

waren nur die NPs oxidierbar, die einen elektrischen Kontakt mit dem ITO-Träger aufwiesen. Dies verhindert das Erfassen physikalisch adsorbierter AuNPs und gewährleistet das ausschließliche Zählen von AuNPs, die in den komplementären Kavitäten eingeschlossen wurden.

Die Selektivität von NIPs beschreibt ihre Fähigkeit, zwischen verschiedenen Populationen von AuNPs zu unterscheiden. Als Machbarkeitstest betrachteten wir den Größenausschluss als einen primären Modellfaktor mit zwei AuNP-Populationen, die Durchmesser von  $(15 \pm 2.4)$  und  $(33 \pm 5.4)$  nm aufwiesen. Sie kamen sowohl als Templat während der LB-Beschichtung wie auch als Analyt während der Wiederaufnahme zum Einsatz. Dies bot die Möglichkeit, die Fähigkeit von NIPs zur Unterscheidung nach Größe ohne komplizierte Berücksichtigung von Partikelgrößenverteilungen in Lösung und nach Wiederaufnahme im Film zu untersuchen, für die streng vergleichbare analytische Methoden nicht zur Verfügung stehen. Die NIPs wurden aus 1–3 LB-Lagen hergestellt. Jedes NIP-System wurde durch eine Templatpopulation geprägt und getrennt verschiedenen Analytpopulationen ausgesetzt. Dieser Untersuchungsansatz ergab insgesamt 12 NIP-Analyt-Kombinationen (3 Lagendicken  $\times$  2 Templat-NPs  $\times$  2 Analyt-NPs). Die NIPs wurden als 33-1, 33-2 und 33-3 bezeichnet, wenn sie mit 33 nm Durchmesser Templat-AuNPs geprägt wurden und aus 1–3 LB-Lagen bestanden. Entsprechend stehen die Bezeichnungen 15-1, 15-2 und 15-3 für die NIPs, die mit Template von 15 nm Durchmesser geprägt waren. Die Gegenwart von wiederaufgenommenen AuNPs wurde wie oben beschrieben anhand von LSVs überprüft und quantifiziert.

Der Vergleich der Aufnahmeeffizienzen verschiedener NIPs basiert auf der Wiederaufnahme unterschiedlich großer Analyt-AuNPs durch ein NIP (Abbildung 4). Die Abbildung zeigt nur die LSVs für die NIPs aus 1 und 3 LB-Lagen, der vollständige Datensatz ist in den Hintergrundinformationen SI.6 zu finden. Abbildung 4a vergleicht die Aufnahme von 33 oder 15 nm großen Analyt-AuNPs durch die NIPs, die mit Template von 33 nm Durchmesser geprägt wurden. Für die beiden NIPs 33-1 und 33-3 war die Ladung bei der Oxidation von 33-nm-Analyt-AuNPs höher als bei der Oxidation von 15-nm-Analyt-AuNPs. Allerdings wurden auch deutliche Oxidationssignale beobachtet, wenn die Analyt-AuNPs kleiner als die Templat-AuNPs waren. Abbildung 4b zeigt den Vergleich zwischen der Aufnahme der beiden Analyten durch NIPs mit 1–3 LB-Lagen, die mit 15-nm-Templat-AuNPs geprägt wurden. Die für 15-1 gemessene Ladung für die Oxidation von beiden Analyt-AuNPs war ähnlich. Wurde jedoch die Zahl der Lagen erhöht, nahm die Oxidationsladung für 15-nm-Analyt-AuNPs deutlich zu, während sich die Oxidationsladung für die 33-nm-Partikelanalyten verringerte.

Der Vergleich der Aufnahmeeffizienz anhand der Oxidationsladung der Analyt-AuNPs ist problematisch, da die Ladung für ein großes Teilchen die für ein kleines Teilchen übertrifft. Deshalb haben wir die Ladung mit der berechneten Ladung pro AuNP normiert (Hintergrundinformationen SI.7). Abbildung 5 zeigt (in einem logarithmischen Maßstab) die aus den LSVs berechnete Zahl der Analyt-AuNPs,  $N_{\text{Aufnahme}}$  (einschließlich der 33-2- und 15-2-NIPs, die in Abbildung 4 weggelassen wurden).

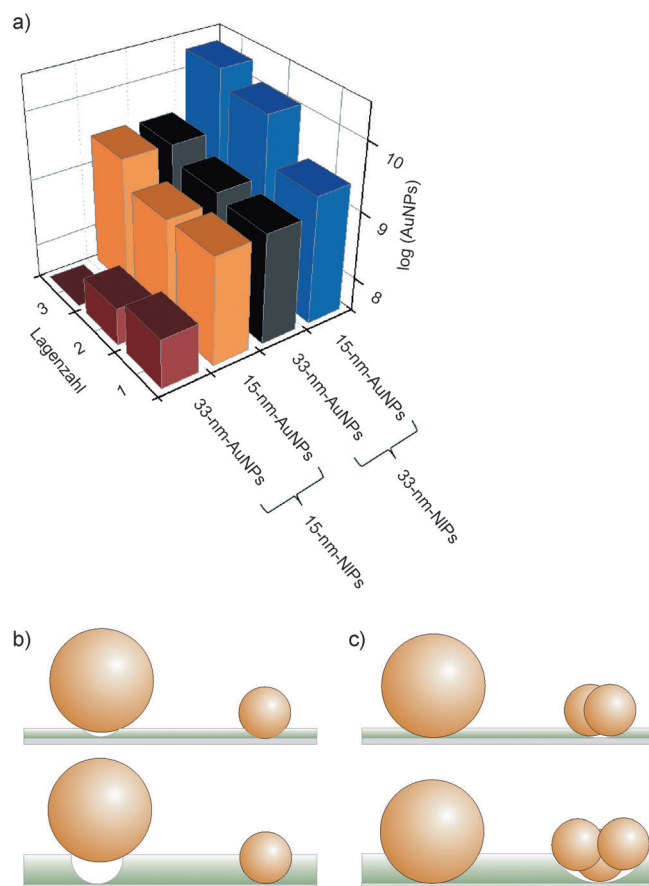


**Abbildung 4.** LSVs nach der Wiederaufnahme von 33 nm und 15 nm großen AuNPs durch NIP-Filme aus 1–3 LB-Lagen, die a) mit 33-nm-NPs (33-1 und 33-3) oder b) 15-nm-NPs (15-1 und 15-3) geprägt wurden.

Für 15-1 bis 15-3 (Abbildung 5 a, weinrote und orangene Säulen) ergab sich eine signifikante Präferenz für die 15-nm-Analyt-AuNPs gegenüber den größeren AuNPs, was eine höhere Affinität zu Partikeln der gleichen Größe wie jener der Template belegt. Darüber hinaus verbesserte sich der Ausschluss von größeren Teilchen mit zunehmender Lagenzahl, was sich im zunehmenden Verhältnis zwischen den Säulen manifestiert. Diese Differenzierung der Selektivität wird der zunehmenden Tiefe der Kavität zugeschrieben, d. h., dickere Filme erschwerten die Wiederaufnahme von größeren AuNPs, die in flacheren Poren (Abbildung 5 b) noch untergebracht werden konnten.

Im Unterschied dazu lag die Zahl kleinerer Analyt-AuNPs, die durch die NIPs 33-1 bis 33-3 aufgenommen wurden (Abbildung 5 a, blaue Säulen), eine Größenordnung über der Aufnahme der bei der Prägung eingesetzten, größeren 33-nm-AuNPs (Abbildung 5 a, schwarze Säulen). Dieser Trend verstärkte sich mit der Lagenzahl, was mit der Aufnahme einer größeren Zahl kleinerer Partikel in einer tieferen Kavität erklärt werden kann (Abbildung 5 c). Außerdem wurden aufgenommene Analyt-NPs beim Spülen aus tieferen Kavitäten mit geringerer Wahrscheinlichkeit herausgelöst.

Die beiden mittleren Säulenreihen entsprechen der Wiederaufnahme der Analyt-AuNPs mit der gleichen Größe wie jener der Template. Für diese Situationen ergaben sich sehr ähnliche  $N_{\text{Aufnahme}}$ -Werte, was auf eine bemerkenswerte Konsistenz und Homogenität bezüglich der erzeugten Zahl der Kavitäten im Prägungsvorgang und bei der Wiederaufnahme schließen lässt. Dies führt zu einer einheitlichen Erkennungskapazität der beiden NIPs für die Analyt-NPs mit der gleichen Größe wie jener der Templat-NPs.



**Abbildung 5.** a) Logarithmische Auftragung der Zahl wiederaufgenommener 15 nm und 33 nm großer AuNPs durch die NIPs aus 1–3 LB-Lagen, die entweder mit 15-nm- oder 33-nm-AuNPs geprägt wurden. b, c) Wiederaufnahmeprozess durch die verschiedenen NIPs je nach Lagenzahl und verwendeten Templat-AuNPs.

Wir zeigen hier zum ersten Mal einen Größenausschluss von Nanopartikeln durch geprägte Polymere. Für die Herstellung von selektiven nanopartikulär geprägten Polymeren sollten Templatpartikel zum Einsatz kommen, die die gleiche Größe wie die Analytpartikel aufweisen. Der Größenausschluss verbessert sich mit der Zahl der Lagen, d. h. mit der Tiefe der Kavitäten. Die Tatsache, dass die AuNPs nach dem Waschen in den Löchern zurückbleiben, lässt auf das Vorhandensein attraktiver Wechselwirkungen zwischen ihnen und der PANI-Matrix schließen. Wir führen dies auf Wasserstoffbrücken zurück, die nachweislich für die Wechselwirkungen zwischen AuNPs und einer Cellulose-basierten Matrix von Bedeutung sind.<sup>[18]</sup> Naheliegenderweise zählt zu den nächsten Schritten die Untersuchung der Erkennungsfähigkeit der Zielpartikel in einem Gemisch aus zwei oder mehr Populationen mit unterschiedlichen Größen. Allerdings sollten außer elektrochemischen auch andere analytische Methoden für die Bestimmung der aufgenommenen Partikel betrachtet werden, da erstere nicht zwischen großen und kleinen NPs unterscheiden. Auf Grundlage der vorgestellten Ergebnisse wird derzeit die Untersuchung anderer Kriterien vorangetrieben, um Nanopartikel anhand ihrer Größe, Hülle oder physikalischen Wechselwirkungen zu differenzieren.



Eingegangen am 9. Juli 2013,  
veränderte Fassung am 20. August 2013  
Online veröffentlicht am 4. November 2013

**Stichwörter:** Analytische Methoden · Dünne Filme ·  
Größenselektive Erkennung · Nanopartikel · Prägung

- [1] a) V. L. Colvin, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 1166; b) A. Nel, T. Xia, L. Madler, N. Li, *Science* **2006**, *311*, 622.
- [2] a) K. Haupt, *Analyst* **2001**, *126*, 747; b) P. R. Leroueil, S. Y. Hong, A. Mecke, J. R. Baker, B. G. Orr, M. M. B. Holl, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 335.
- [3] a) R. R. Henriquez, T. Ito, L. Sun, R. M. Crooks, *Analyst* **2004**, *129*, 478; b) X. Y. Xiao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9610; c) Y. G. Zhou, N. V. Rees, R. G. Compton, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4219.
- [4] a) S. A. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4946; b) F. H. Dickey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1949**, *35*, 3; c) S. A. Piletsky, A. P. F. Turner, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 317.
- [5] a) N. M. Bergmann, N. A. Peppas, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 271; b) A. Bossi, F. Bonini, A. P. F. Turner, S. A. Piletsky, *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *22*, 1131.
- [6] S. Koenig, V. Chechik, *Chem. Commun.* **2005**, 4110.
- [7] S. C. Biradar, D. B. Shinde, V. K. Pillai, M. G. Kulkarni, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10000.
- [8] a) A. B. Moghaddam, T. Nazari, J. Badraghi, M. Kazemzad, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2009**, *4*, 247; b) R. N. Singh, B. Lal, M. Malviya, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4605.
- [9] a) A. Chevreau, B. Phillips, B. G. Higgins, S. H. Risbud, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1643; b) J. Wouters, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H. Yamada, N. Sato, J. Vanacken, V. V. Moshchalkov, T. Verbiest, V. K. Valev, *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 076105.
- [10] F. Iskandar, M. Abdullah, H. Yoden, K. Okuyama, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *29*, 41.
- [11] a) H. Ai, S. A. Jones, Y. M. Lvov, *Cell Biochem. Biophys.* **2003**, *39*, 23; b) T. Cassagneau, T. E. Mallouk, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7848.
- [12] D. V. Novikov, *Russ. J. Appl. Chem.* **2008**, *81*, 153.
- [13] a) L. H. Chen, A. Dudek, Y. L. Lee, C. H. Chang, *Langmuir* **2007**, *23*, 3123; b) Z. Matharu, A. J. Bandodkar, V. Gupta, B. D. Malhotra, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1363; c) H. J. Tsai, Y.-L. Lee, *Soft Matter* **2009**, *5*, 2962.
- [14] a) H. M. Ding, P. Bertoncello, M. K. Ram, C. Nicolini, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 503; b) V. Vidya, N. P. Kumar, S. N. Narang, S. Major, S. Vitta, S. S. Talwar, P. Dubcek, H. Amenitsch, S. Bernstorff, *Colloids Surf. A* **2002**, *198*, 67.
- [15] a) R. Capan, A. K. Hassan, A. V. Nabok, A. K. Ray, T. H. Richardson, M. C. Simmonds, C. Sammon, *IEE Proc-Circ. Dev. Syst.* **2003**, *150*, 367; b) L. Zhang, Y. Li, Y. Shen, A. Xie, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 522.
- [16] a) D. K. Lee, Y. S. Kang, C. S. Lee, P. Stroeve, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7267; b) G. Tanami, V. Gutkin, D. Mandler, *Langmuir* **2010**, *26*, 4239.
- [17] W. W. Focke, G. E. Wnek, Y. Wei, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5813.
- [18] N. Jaber, A. Lesniewski, H. Gabizon, S. Shenawi, D. Mandler, J. Almog, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12390; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12224.