

Sensoren

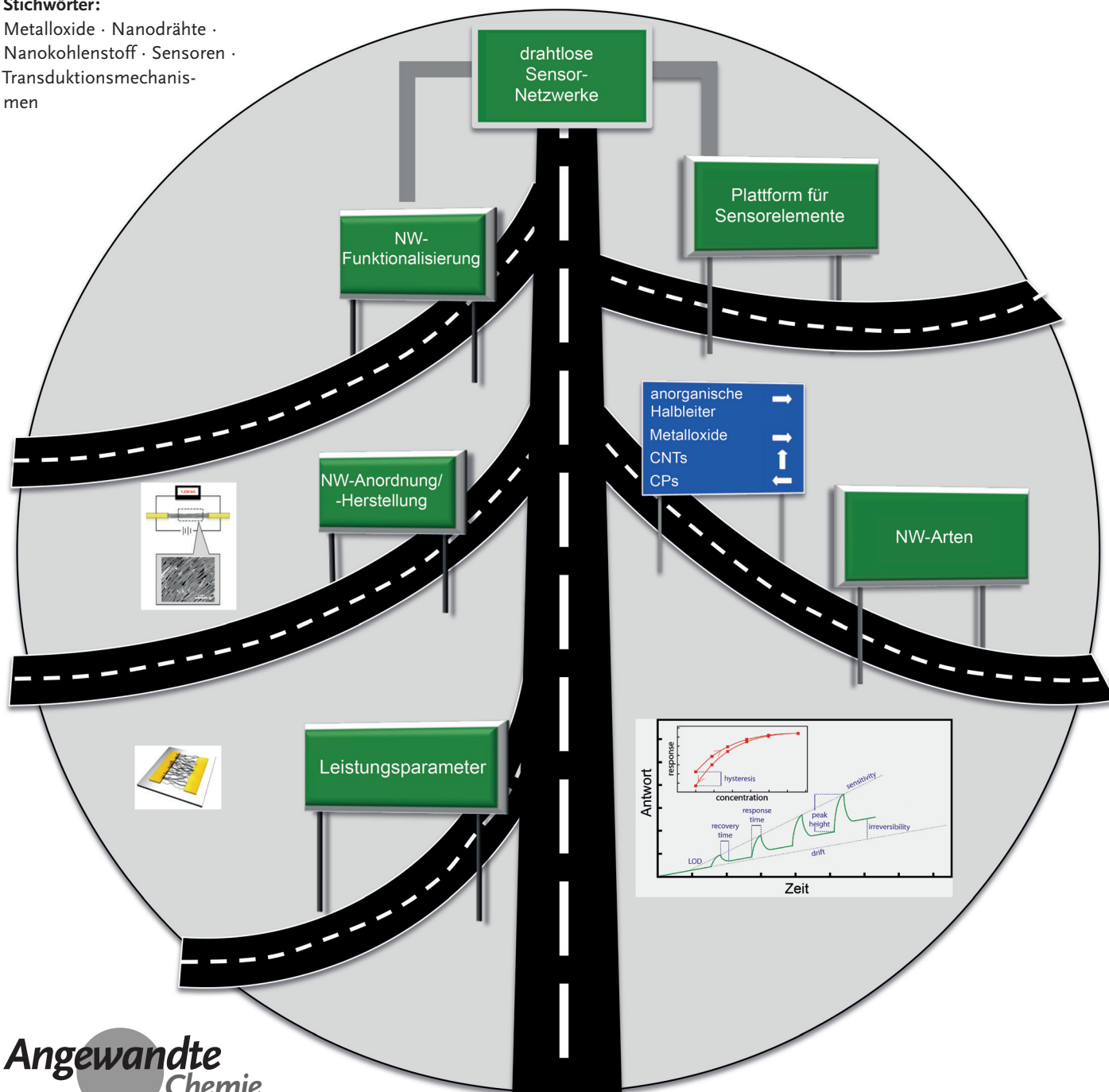
Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201505308
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201505308

Nanodrähte in Chemo- und Biosensoren: aktueller Stand und Fahrplan für die Zukunft

John F. Fennell, Jr., Sophie F. Liu, Joseph M. Azzarelli, Jonathan G. Weis, Sébastien Rochat, Katherine A. Mirica, Jens B. Ravnsbæk und Timothy M. Swager*

Stichwörter:

Metalloxide · Nanodrähte ·
 Nanokohlenstoff · Sensoren ·
 Transduktionsmechanis-
 men



Sensoren auf Basis von chemischen Widerständen gewinnen derzeit stark an Bedeutung. Im Vergleich zu herkömmlichen Analysegeräten sind sie preisgünstig, lassen sich leicht in elektronische Bauteile integrieren und benötigen weniger Strom. Nanodrähte (NWs) spielen für die Entwicklung von Chemosensoren eine zentrale Rolle. Mit ihrer großen Oberfläche, den Übergängen zwischen den Nanodrähten und den definierten Leitungswegen gewährleisten sie eine hervorragende Sensoransprache und verfügen über neuartige Mechanismen, wie ein Bindungsereignis oder eine andere Aktion des Analyten in ein Signal weitergeleitet wird. Dieser Aufsatz erläutert den aktuellen Entwicklungsstand der NW-Chemosensoren. Wir beginnen mit dem Prinzip der Signalübertragung in NW-Sensoren. Anschließend erhält der Leser einen Überblick über die Leistungsparameter der Bauelemente. Dann gehen wir auf die verschiedenen NW-Typen und die Architektur der NW-Bauelemente ein und erläutern die unterschiedlichen Strategien zur NW-Funktionalisierung. Zum Abschluss entwerfen wir einen Fahrplan für die weitere Entwicklung, der Selektivität, Drift und Empfindlichkeit, die Analyse der Messantwort sowie neue Anwendungen berücksichtigt.

1. Einleitung

Drahtlose Endgeräte, die „Cloud“ und druckbare Elektronik sind mittlerweile allort präsent, was außerordentliche Möglichkeiten im Bereich der elektronischen Chemosensoren eröffnet. Mit solchen Sensoren lässt sich die immer stärkere Nachfrage von Staaten, Firmen und Einzelpersonen nach Daten über chemische und biologische Prozesse und physikalische Kenngrößen befriedigen. Seit etwa zehn Jahren sind moderne elektronischen Chemosensoren mit Nanodrähten (NWs) bestückt. Deren Nutzen im Sensor wird oft ohne klare Begründung einfach vorausgesetzt. Wir haben schlagkräftige Argumente dafür, dass die Verwendung von NWs in Sensoren tatsächlich Vorteile bringt. Der einfachste Grund ist das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Nanodrähte und die damit verbundene stärkere Wechselwirkung mit dem Analyten. Auch 2D-Materialien wie Graphen^[1,2] und MoS₂^[3–7] haben große Oberflächen. Aber 1D-NWs und 2D-Materialien unterscheiden sich wesentlich in der Art und Weise ihres Stromtransports.

NWs transportieren den Strom hauptsächlich entlang der NW-Achse. Sehr kleine Durchmesser bedingen oft sehr hohe Empfindlichkeiten, denn der Analyt kann an jeder Stelle entlang des NWs binden und dadurch seine Gesamtleitfähigkeit beeinträchtigen. Einen ähnlichen Effekt entfalten Halbleiterpolymere, für die wir eine Signalverstärkung durch Aufreihung von Rezeptoren beobachtet haben.^[8] Obwohl es sich hier mehr um transportierte Excitonen als um Ladungstransport handelte, war die Länge des Übertragungswegs klar mit der Signalverstärkung korreliert. Deshalb sind lange, einzelne NWs sehr interessant, denn je mehr Länge sie für die Wechselwirkung mit dem Analyt zur Verfügung stellen, desto höher ist ihre Empfindlichkeit. Allerdings ist die Herstellung der NWs nicht einfach.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1287
2. Leistungsparameter des Bauelements	1288
3. NW-Typen	1291
4. Anordnung von NWs und Sensorfertigung	1292
5. Zentrale Architekturen für Sensor-Bauelemente	1293
6. Funktionalisierung für Anwendungen	1294
7. Fahrplan für künftige Entwicklungen	1297

Als Alternative bieten sich ungeordnete Netzwerke aus NWs an, die leicht durch Festtransfer, Druck- oder Sprühtechnik oder durch Tropfguss von Dispersionen auf ein Substrat aufgetragen werden können. Statistische NW-Netzwerke haben gegenüber den dichtgepackten geordneten Netzwerken den Vorteil, dass sie über eine große, poröse Oberfläche und nur wenige definierte Kontaktstellen zwischen den Drähten verfügen. Dadurch behalten die Übertragungswege 1D-Charakter. Die Kontaktpunkte von NWs untereinander sind entscheidend, denn an ihnen begrenzt sich für NWs mit hoher Ladungsträgermobilität die Leitfähigkeit. In Abbildung 1 sind verschiedene Leitungsmechanismen innerhalb der NWs am Beispiel von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNTs) dargestellt. Unsere Forschungsgruppe arbeitet unter allen NWs bevorzugt mit SWCNTs, denn diese bieten eine ausgezeichnete Leitfähigkeit, ein hervorragendes Aspektverhältnis und viele bekannte Funktionalisierungsmethoden.

In vielen Systemen reduziert der anwesende Analyt die Leitfähigkeit, indem er den kohärenten Elektronentransport durch Einbringen von heterogenen Potentialen destabilisiert. Er kann die Leitfähigkeit jedoch auch erhöhen, nämlich durch Erleichterung der Ladungsübertragung über Grenzflächen, die als Widerstand wirken, Abbau von Energiebarrieren oder durch Injektion von Ladungsträgern in Form von Dotierung.

Bei vielen fluoreszierenden Systemen ist die Anschaltreaktion („Turn-on“) empfindlicher als die Abschaltreaktion

[*] J. F. Fennell Jr., S. F. Liu, J. M. Azzarelli, Dr. J. G. Weis, Dr. S. Rochat, Dr. K. A. Mirica, Dr. J. B. Ravnsbæk, Prof. Dr. T. M. Swager
Department of Chemistry and Institute for Soldier Nanotechnologies, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA (USA)
E-Mail: tswager@mit.edu

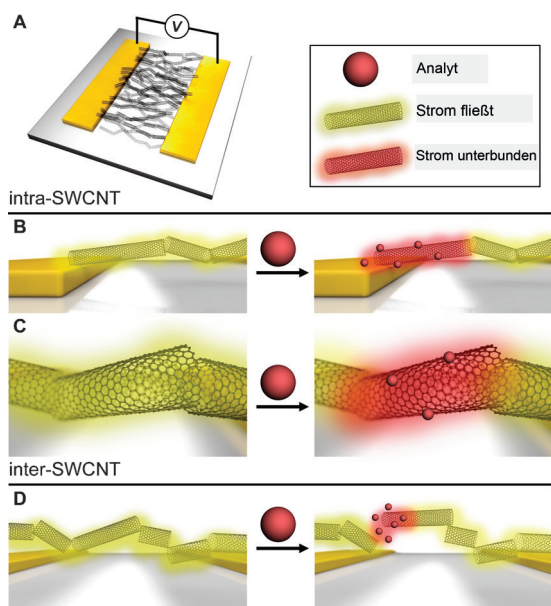


Abbildung 1. A) Chemisches Widerstandselement, bestehend aus einem perkolierenden Netzwerk aus statistisch orientierten SWCNTs, das zwei Metallelektroden überspannt. Bei Anlegen einer Spannung fließt durch das Netzwerk Strom (gelbe Wolke). Der Stromfluss kann in der Gegenwart eines Analyts (rote Kugel) unterbunden werden (rote Wolke). Dies geschieht durch B) Modulation der Schottky-Barriere an den SWCNT-Elektroden-Übergängen, C) Ladungsübertragung zwischen Analyt und SWCNT oder D) Vergrößerung der SWCNT-SWCNT-Abstände an den Übergängen durch Interkalation oder Quellen des SWCNT-Netzwerks.

(„Turn-off“); dies gilt aber nur dann, wenn es keine Hintergrundfluoreszenz gibt und nur mit Analyt Emission erfolgt. Das analoge System zu solchen Systemen ist ein Isolator, der leitfähig wird, wenn er in Kontakt mit dem Analyten kommt. Erfolgt die Aktivierung durch Ladungsträgerinjektion aktiviert, so darf der reine NW nur eine niedrige Ladungsträgerdichte haben, um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen. Alternativ kann man ein NW-Netzwerk auch gerade unterhalb der Perkolationschwelle einrichten. Zunächst hat das Netzwerk einen hohen Widerstand, aber es zeigt eine starke

Anschaltreaktion, wenn der Analyt neue Leitungswege öffnet.

Empfindlichkeit ohne Selektivität ist dagegen Rauschen. Ein System sollte nur auf den gewünschten Analyt ansprechen. Um einen molekularen Vorgang selektiv an eine Leitfähigkeitsänderung zu koppeln, benötigt man häufig einen sehr sorgfältigen molekularen Aufbau. Die Entwicklung der chemischen Sensorik fußt auf jahrzehntelanger Innovationsfähigkeit in der molekularen Erkennung. Es war und ist eine große Herausforderung, durch die Bindung des Analyten eine spezifische elektronische Störung auszulösen.

Mit diesem Aufsatz geben wir eine Übersicht über das Gebiet der NW-Sensorik. Zunächst erläutern wir die Parameter, die wir für die Analyse und Beschreibung der Sensorleistung benötigen. Dann wenden wir uns der Zusammensetzung, der Herstellung, der Architektur und den Betriebsmodi der Bauelemente zu. Wir wollen hier weniger eine Komplettübersicht geben, als vielmehr anhand ausgewählter Beispiele die Vorteile von NW-Bauelementen, den aktuellen Entwicklungsstand und die weitere Perspektive erläutern. Daraus, so hoffen wir, ergibt sich ein „Fahrplan“ für weitere Innovationen.

2. Leistungsparameter des Bauelements

Die Leistung, die ein chemischer Sensor bringt, ist das Produkt der physikalischen Form des Sensormaterials, der Stärke der Signalweiterleitung, der Selektivität der Reaktion auf einen gegebenen Analyten und der Stabilität des Sensors. Als graphische Erklärung dieser Schlüsselbegriffe ist in Abbildung 2 der zeitliche Ablauf von Sensorereignissen beispielhaft wiedergegeben.

2.1. Empfindlichkeit, dynamischer Bereich, Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze („limit of detection“, LOD) ist die Minimalmenge eines Analyts, die mit einer definierten Zuverlässigkeit detektiert werden kann.^[9] Die Ziel-LOD bei Messungen in Bezug auf die Umweltsicherheit ist regulativ



Die Autoren (von links nach rechts): Prof. Dr. Timothy M. Swager, Dr. Jonathan G. Weis, Sophie Liu, Dr. Jens Ravnshæk, John F. Fennell, Jr., Dr. Katherine Mirica, Joseph M. Azzarelli, Dr. Sébastien Rochat.

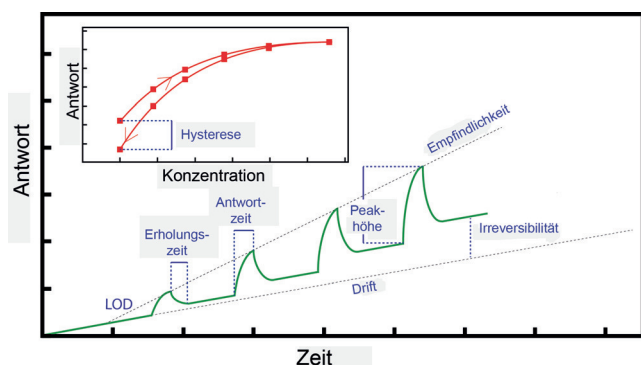


Abbildung 2. Graphische Darstellung der Entwicklung von Leistungsparametern in einem Messelement, das sukzessiv steigenden Analytkonzentrationen ausgesetzt wird.

vorgegeben. Repräsentative Werte sind von der Umweltschutzbehörde^[10] und dem Nationalinstitut für Arbeitssicherheit und Gesundheit (NIOSH) der Vereinigten Staaten^[11] sowie der Europäischen Agentur für Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz dokumentiert.^[12]

Die LOD kann durch die Wechselwirkungen von Rezeptor und Analyt, Oberfläche, Funktionalisierung und Signalverstärkung beeinflusst werden. Eine niedrige LOD bedeutet in Regel eine hohe Empfindlichkeit (Signalantwort pro Konzentrationseinheit). In chemischen Widerstandselementen^[13,14] und chemischen Kondensatoren^[15] wird die LOD maßgeblich durch das Ausmaß, in dem der Analyt die elektronischen Eigenschaften des NWs beeinflusst, bestimmt.

Chu et al.^[16] haben gezeigt, dass aneinandergereihte Rezeptoren die LOD verbessern (Abbildung 3). So erreichte ein oberflächenmodifizierter Feldeffekttransistor (FET) aus Si-

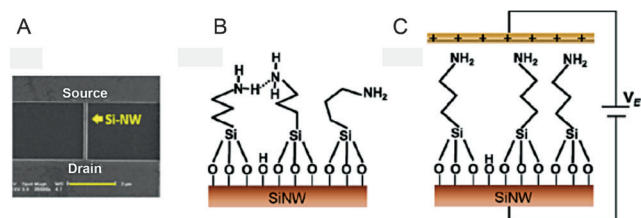


Abbildung 3. Ausrichtung von Aminopropyltriethoxysilan (APTES) auf SiNW-FETs in einem elektrischen Feld. A) SEM-Bild eines SiNW-FETs. B,C) Die möglichen Molekülstrukturen von APTES vor und nach der Ausrichtung. Abdruck mit Genehmigung nach Lit. [16]. Copyright 2013 American Chemical Society.

NWs eine LOD von 0.1 fM für ssDNA und 0.5 ppm für Alkohole. Daraus folgerten die Autoren, dass die durch das Feld eingeführte strukturelle Ordnung die Empfindlichkeit verbessert, indem sie die Effizienz der molekularen Reaktionen erhöht und den molekularen Dipol verstärkt. Diese Reorganisation läuft aber wahrscheinlich komplizierter ab als in Abbildung 3B,C dargestellt, denn APTES führt im Allgemeinen zu mehrlagigen Polymerisationsbeschichtungen.

Eine größere Oberfläche bedeutet mehr mögliche Stellen, an denen Analyt und Sensor miteinander wechselwirken

können, was eine Voraussetzung für eine kleinere LOD ist. Yue et al.^[17] stellten ein ZnO-NW-Bauelement mit großer Oberfläche durch Wachstum auf einem 3D-Graphenschaum her. Die Oberfläche war von 6 auf 33 m² g⁻¹ vergrößert, bei gleichzeitig verringerter LOD für Harnsäure und Dopamin, die Indikatoren für die Parkinson-Krankheit sind, auf 1 nM.

Durch Signalverstärkung lassen sich auch Ereignisse messen, die auf anderem Wege nicht mehr nachweisbar sind. Russell et al.^[18] setzten durch „Rolling-circle“-Amplifikation (RCA) produzierte DNA-Stränge als Templat ein, um eine NW-Verbindung zwischen zwei Elektroden herzustellen (Abbildung 4). Als „Turn-on“-Messensor wurde syntheti-

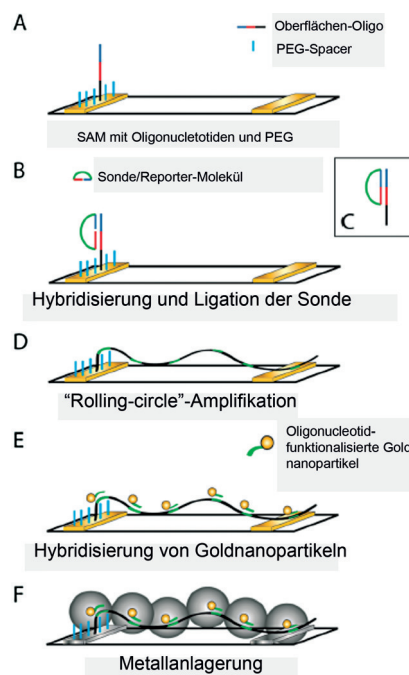


Abbildung 4. Herstellung eines metallierten NWs aus einem „Rolling-circle“-Amplifikationsprodukt, um ein elektrisches Signal zu produzieren. Abdruck mit Genehmigung nach Lit. [18]. Copyright 2014 American Chemical Society.

sche und bakterielle DNA im 100 pm- beziehungsweise 66 fm-Bereich gemessen.

Der durch die LOD und die Linearität der Messantwort vorgegebene dynamische Bereich^[9] entspricht dem Bereich der Analytkonzentration, den der Sensor genau messen kann. NWs können den dynamischen Bereich des Sensors vergrößern, indem sie die lineare Messantwort strecken (z. B. durch Oberflächenvergrößerung und somit Sättigungsverzögerung) und die LOD senken.

2.2. Selektivität

Die Selektivität ist definiert als das Verhältnis der Empfindlichkeit des Systems gegenüber dem Zielanalyten zu seiner Empfindlichkeit gegenüber Störsubstanzen. Von einem spezifischen Sensor sollte man nur dann sprechen,

wenn er absolute Selektivität zeigt. Um die Selektivität effektiv nachzuweisen, müssen Forscher relevante Störsubstanzen auswählen.

Störsubstanzen lassen sich durch eine Membranbeschichtung vom System fernhalten. Die Beschichtung richtet sich dabei nach der Größe des Analyten, seiner Affinität oder der Permeationsdauer.^[19] Auch die Betriebstemperatur wirkt sich auf die Selektivität des Sensors aus. Um die Selektivität zu erhöhen, kann auch ein zweites Bauelement nützlich sein, das den Analyt bindet und vorkonzentriert, bevor er auf den Sensor thermisch abgeschieden wird.^[20–22] Viele Sensoren gewinnen ihre Selektivität durch Funktionalisierung mit Erkennungselementen, die selektiv mit dem Analyt wechselwirken. Welchen Einfluss eine solche Funktionalisierung auf die Selektivität hat, erörtern wir in Abschnitt 6.

2.3. Stabilität

Die Stabilität ist als die Zeitdauer definiert, in der der Sensor auf eine identische Eingabe hin das gleiche Ausgangssignal produzieren kann. Quantifiziert ist die Stabilität als das Verhältnis des Ausgangssignals nach Gebrauch zum Ausgangssignal im Neuzustand. Ein stabiler Sensor sollte während seiner gesamten Lebensdauer ein unverändertes Signal ausgeben können.

Es wurde untersucht, inwieweit eine NW-Funktionalisierung zur Erhöhung der Stabilität beiträgt. Wie unsere Gruppe demonstriert hat, steigert eine Funktionalisierung von SWCNTs durch Trialkoxysilan-Einheiten deren Robustheit (Abbildung 5). Durch eine Kombination von Hydrolyse und Polymerisation werden die SWCNTs auf dem Glassubstrat fixiert. Solcherart behandelte Sensoren überstehen eine Ultraschallbehandlung in Methanol.^[23] Alternativ kann man die

Stabilität auch durch eine Beschichtung verbessern, die dann als Barriere gegen reaktive Chemikalien oder zur Immobilisierung der NWs dient.^[23–27]

2.4. Drift

Drift ist die nicht durch einen äußeren Stimulus verursachte Änderung des Ausgabemesssignals über die Zeit. Sie kann zu Messunsicherheiten und Fehlalarmen führen und es nötig machen, den Sensor häufig neu zu kalibrieren oder auszutauschen. Darüber hinaus findet man in der Literatur nicht viele Angaben zum Phänomen der Drift. Drift kann sowohl kurz- als auch langfristig vorkommen, und der Unterschied zwischen beidem ermöglicht es manchmal, bestimmte Beiträge zur Drift zu identifizieren.^[28–30] Mögliche Ursachen für Drift sind die Neuausrichtung von Partikeln und Domänen, Entmischung, Sublimation oder Verdampfung von Komponenten, Adsorption von Spezies, Dotierung/Entdotierung und Wanderung von Ladungen. NWs haben wegen der großen Oberfläche eine gewisse Anfälligkeit für Drift, und wie diese Faktoren ohne Passivierung einzugrenzen sind, muss weiter erforscht werden.

Drift lässt sich entweder durch Neukalibrierung des Bauelements^[31] oder durch besondere Algorithmen im Zuge der Datenverarbeitung und/oder -aufarbeitung ausgleichen, zum Beispiel durch Hauptkomponentenanalyse (PCA).^[30] Viele Anwendungen lassen sich jedoch nicht zusätzlich mit aufwändigen Rechnungen zur Sensordrift belasten. Daher sollte die Driftproblematik im Bauteil selbst gelöst werden.

2.5. Hysterese

Hysterese ist die Differenz zwischen den Ausgabesignalen, die man bei Annäherung an eine Analytkonzentration entweder von unten oder von oben beobachtet.^[32] Die Hysterese sollte so klein wie möglich sein, denn sie beeinträchtigt die Reversibilität und macht es schwierig, den dynamischen Bereich klar zu erfassen. Wenn es nicht möglich ist, die Hysterese des Sensors zu unterdrücken, bleibt als bestmögliche Option ihre genaue Charakterisierung.

2.6. Ansprechzeit, Totzeit, Anstiegszeit

Die Ansprechzeit ist definiert als die Zeitdauer nach dem Kontakt mit dem Analyten bis zum Erreichen von 90 % der Endamplitude.^[33] Die Totzeit ist die Zeit bis zum Erreichen von 10 % des Endsignals, und die Anstiegszeit ist die Differenz zwischen beiden.^[34] Der Ansprechzeit kommt eine entscheidende Bedeutung zu, weil viele Anwendungen Sensoren enthalten, bei denen durch eine sich ändernde Analytmenge in System aktiviert wird.^[32] Die Faktoren, die die Ansprechzeit beeinflussen, spiegeln die Faktoren für die Reaktionskinetik wider: Oberfläche,^[35] Temperatur^[33] und Katalyse.^[36]

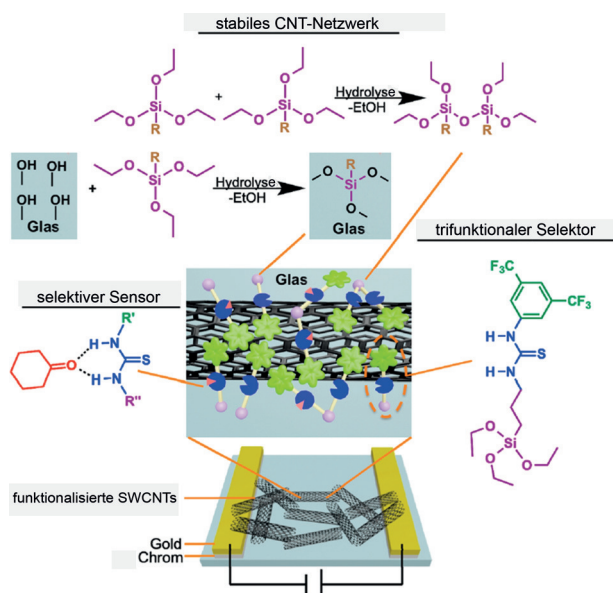


Abbildung 5. Herstellung eines hochstabilen SWCNT-Sensors durch Polymerisation eines funktionalen Selektors um das abgeschiedene NW-Netzwerk herum. Abdruck mit Genehmigung nach Lit. [23]. Copyright 2013 American Chemical Society.

2.7. Reversibilität und Erholzeit

Die Reversibilität ist der Grad, in dem ein Signal in seinen Zustand vor Zugabe des Analyten zurückgeführt werden kann.^[37] Die Erholzeit ist die Zeit, die das System benötigt, um auf 10 % der Maximalamplitude zurückzukehren, nachdem der Analyt entfernt wurde. Obwohl irreversible Sensoren in der Dosimetrie Einsatz finden, ist eine unvollständige, langsame Rückgewinnung häufig unerwünscht.

Möglichkeiten, um eine vollständige Rückführung zu erreichen, sind die Erwärmung des Sensors^[14,38,39] oder die Einstrahlung von ultravioletem (UV-) Licht^[40]. Sowohl Wärme als auch die UV-Bestrahlung führen jedoch zu noch komplexeren Systemen, die neue Probleme wie zum Beispiel Grundlinienrauschen und verringerte Lebensdauer nach sich ziehen. Weitere Untersuchungen, um neue Lösungen für das Problem der Irreversibilität finden, sind daher notwendig.

3. NW-Typen

Nach unserer Definition ist ein NW eine Nanostruktur mit hohem Aspektverhältnis, die in der Lage ist, Ladung zu transportieren. Draht bedeutet nicht automatisch einen intrinsisch metallischen Elektronenzustand; tatsächlich sind die meisten NWs in chemischen Sensoren Halbleiter. Halbleiterpolymere kann man als molekularen Draht auffassen. Zunächst wurden sie zur Signalverstärkung eingesetzt, bevor sie dann umfassend in die NW-Sensortechnik eingeführt wurden.^[41–43] Wir wollen uns hier jedoch auf eine konventionellere Beschreibung von NWs beschränken: Es sind Materialien mit hohem Aspektverhältnis, die größer sind als eine normale Polymerkette und oft in Länge, Durchmesser und Zusammensetzung polydispers sind.

3.1. NWs aus Halbleiterelementen

NWs aus Si und Ge wurden für die Sensorik, insbesondere für FETs, intensiv untersucht.^[44–47] Gerne verwendet werden Si-NWs, denn sie lassen sich leicht in die Si-Elektronik integrieren und es sind bereits ausgereifte Techniken zur Si-Dotierung und -Funktionalisierung vorhanden. Problematisch sind jedoch ihre begrenzte Stabilität und ihre leichte Oxidierbarkeit mit dem Hang zur raschen Oberflächenpassivierung. NWs aus Siliciumdioxid (SiO₂-NWs) wurden dagegen mehrfach als hervorragend geeignet für Sensoranwendungen dokumentiert. Sie lassen sich leicht modifizieren und funktionalisieren, und sie sind biokompatibel.^[48]

Si/Ge-NWs werden durch thermische Verdampfung^[49,50] und ähnliche Methoden hergestellt. Eine gängige Prozedur ist das Wachstum durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) als Abfolge Dampf-flüssig-fest (VLS),^[51,52] nach der verschiedene anorganische NWs hergestellt werden. In Kombination mit VLS kann man auch Laserablationsverfahren einsetzen.^[53] Für Si/Ge-NWs ist auch das Wachstum aus Lösung in der Abfolge überkritisches Fluid-flüssig-fest möglich.^[54]

3.2. NWs aus Metallchalkogeniden oder Pnictiden

NWs aus Übergangsmetall-Chalkogeniden wie SnO₂, ZnO, TiO₂, In₂O₃, WO₃, V₂O₅, CuO, Cr₂O₃, Nb₂O₅ und Fe₂O₃ sowie Pnictiden wie GaN oder AlGaIn werden bereits vielfach in chemisch widerstandsfähigen Gassensoren^[36,55–57] und FETs^[47,58] eingesetzt. Die Sensorfunktion dieser Materialien beruht auf Redoxreaktionen zwischen Analyt und Oberfläche und der daraus resultierenden Veränderung in der Ladungsträgerkonzentration oder aber auf Einfangreaktionen an der Oberfläche. Solche NWs sind preisgünstig, temperaturresistent und widerstandsfähig gegen chemisch ätzende Substanzen. Ferner lassen sie sich leicht in elektronische Stromkreise integrieren und weisen hohe Empfindlichkeiten auf.^[59] Allerdings sind sie häufig wenig selektiv und benötigen hohe Betriebstemperaturen, was ihre Verwendung oftmals einschränkt.^[55,59,60] Um die Leistungsfähigkeit von solchen Metalloxid-Bauelementen zu prüfen, werden Stickoxide als Analyt der Wahl (NO_x) eingesetzt.^[61–64] Die Synthese von Oxid-NWs^[52] ist durch CVD unter VLS-Variation^[44,57,58,65] oder auch katalysatorfrei durch thermische Oxidation möglich.^[57,66,67]

3.3. Kohlenstoffnanoröhren (CNTs)

CNTs sind wegen ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften hervorragende Sensorkandidaten.^[68–70] Seit Iijima und Mitarbeiter^[71] im Jahr 1991 auf diese Kohlenstoffmodifikation aufmerksam gemacht haben, versucht man intensiv, ihre Eigenschaften auszunutzen. CNTs kann man als lange Hohlrohre bestehend aus aufgerollten Graphenlagen betrachten. Der Aufrollwinkel (der chirale Vektor) und der Röhrendurchmesser entscheiden darüber, ob die CNTs halbleitende oder metallische Eigenschaften haben. Man unterscheidet einwandige (SWCNTs) und mehrwandige CNTs (MWCNTs), wobei letztere aus mehreren SWCNTs in konzentrischen Schichten zusammengesetzt sind. In defektfreien Röhren haben die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sp²-Hybridisierung, und die intermolekularen Kräfte sind vorwiegend Van-der-Waals- oder π -Stapelkräfte. Hergestellt werden die CNTs durch Laserablation, Bogenentladung,^[71] CVD und Verbrennung.^[73–75] Am häufigsten angewendet ist die CVD. Sie ist gekennzeichnet durch milde Bedingungen bei hoher Ausbeute, einfache Durchführung und gute Kontrolle über die physikalischen Eigenschaften.^[76,77] In aktuellen Übersichten werden CNTs in der Biotechnologie und für den Wirkstofftransport,^[69,78–80] in der Elektronik,^[81] für die Energiegewinnung und -speicherung^[82–84] sowie in der Katalyse^[85,86] beschrieben.

Für die Sensorik sind die CNTs wegen der genannten Eigenschaften, der vielfältigen Funktionalisierungsmöglichkeiten durch Methoden der organischen Chemie^[87] und ihrer guten Integrierbarkeit in elektrische Stromkreise besonders interessant.^[88] Mit CNT-Sensoren wurden bereits biologische Moleküle^[89–95] und Industriegase sowie Explosivstoffe nachgewiesen.^[23,96–102]

3.4. NWs aus Übergangsmetallen

Metalle wie Ni, Pt, Pd, Au, Ag, Pb und Co werden im Vergleich zu Halbleitern weit weniger für NW-Chemosensoren eingesetzt,^[55] aber Metalle der Gruppe 10 ragen als NW-Sensoren für H₂ hervor,^[47,55,103] Ag für NH₃,^[104] Ag für Alkanthiole,^[105] Ni und Cu für Kohlenhydrate^[106] und Organothiol-funktionalisierte Au-NWs für die Biosensorik.^[53] Metallische NWs können durch chemische Ätzung^[105] oder reduktive Elektroabscheidung von Kationen hergestellt werden.^[103,107] Eine weitere Möglichkeit ist die Gewinnung aus Lösung mit einem Polyol, das sowohl Lösungsmittel als auch Reduktionsmittel für das Metallkation darstellt.

3.5. NWs aus leitenden Polymeren

Leitende (oder konjugierte) Polymere (CPs) sind Polymere, die durch Oxidation oder Reduktion (Dotierung) halbleitend werden.^[108] Sie sind derartig aufgebaut, dass Rezeptoreinheiten direkt in das Rückgrat eingefügt werden können. Durch Modifikation der Band- oder aber der Molekülstruktur ändert der Analyt die elektronischen Eigenschaften des Polymers.^[108] Weil sich bereits eine Reihe von Übersichten mit Polymersensoren befasst haben,^[109–112] gehen wir lediglich auf die Anwendung von CPs als NWs ein.

1D-angeordnete Polymere mit besserer elektrochemischer Kapazität entstehen durch oxidative Polymerisation.^[113,114] Ein physikalischer Träger (Harttemplat) wird in Templatverfahren zur Ausformung der Nanostruktur benötigt. Bei Weichtemplatverfahren wird die Fähigkeit zur molekularen Selbstorganisation als Wachstumsmotor für CP-NWs genutzt. Daneben gibt es auch die templatfreie Synthese.^[115] So kann man durch Elektrosponning Größe, Anordnung, Morphologie und Oberflächenfunktionalisierung gezielt beeinflussen.^[116,117] Nanolithographische Verfahren ermöglichen die Reproduktion eines Musters auf einer Oberfläche.^[118,119] Weitere Verfahren für CP-NW-Filme sind Schicht-für-Schicht-Auftragung („layer-by-layer“, LbL), Langmuir-Blodgett-Techniken (LB), Tintenstrahldruck, Tauch- und Spin-Coating, Tropfgussverfahren, elektrophoretische Abscheidung sowie thermische Verdampfung.^[120,121]

Die Entwicklung von Feldeffekttransistoren (organische Feldeffekttransistoren, OFETs, und organische elektrochemische Transistoren, OECTs) sowie die Möglichkeit, chemische Widerstände zu integrieren, haben die CP-Sensortechnik revolutioniert. Die CP-Sensoren zeichnen sich durch kurze Ansprechzeit, hohe Empfindlichkeit, gute Integrierbarkeit in Bauelemente^[108,120] und die Möglichkeit des Betriebs bei Raumtemperatur aus.^[120] Die CPs dienen als Rezeptorschicht, Messwandler, Schutzschicht oder auch als elektronischer Stromkreis.^[122] Ohne weitere Funktionalisierung bleibt die CP-basierte Sensorik zumeist auf kleine gelöste Moleküle (z.B. HCl, NH₃, Hydrazin, Chloroform, Aceton, Acetonitril, Alkohole und Benzol),^[123,124] Kationen (z.B. Cu²⁺,^[125,126] Ag⁺,^[127] Pb²⁺ und Cd²⁺,^[128] und K⁺ und Ca²⁺)^[129] und reaktive Gase (z.B. H₂, N₂H₄, NH₃, H₂S, HCl) beschränkt.^[122] CPs können funktionalisiert und in Formulierungen eingebaut werden, um die Sensoreigenschaften zu verbessern.^[130]

Hauptnachteile der CPs für die Sensorik sind Langzeitinstabilität, Irreversibilität und eine schwache Selektivität.^[120]

4. Anordnung von NWs und Sensorfertigung

NW-Bauelemente lassen sich nach der Zahl der enthaltenen NWs (einer oder viele) und deren Orientierung (angeordnet oder nicht angeordnet) einteilen. NW-Bauelemente mit nur einem NW (Single-NW) enthalten einen NW, der die Lücke zwischen zwei Elektroden überbrückt (Abbildung 6 A,B). Single-NW-Bauelemente zeichnen sich durch

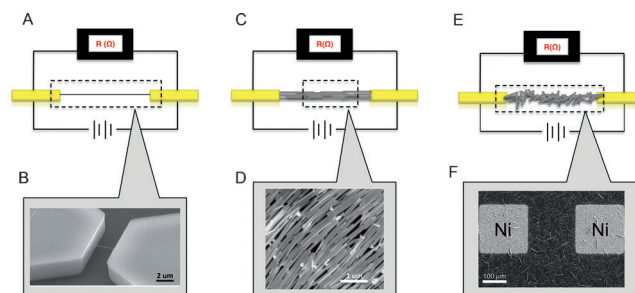


Abbildung 6. Bauelementtypen (schematische Darstellung und Photographien): A,B) Bauelement mit nur einem NW; C,D) Bauelement mit horizontal ausgerichteten NWs; E,F) Bauelement mit NW-Netzwerk. Abbildung 6B aus Lit. [143] mit Genehmigung der Nature Publishing Group 2006; Abbildung 6D aus Lit. [144] mit Genehmigung der American Chemical Society 2003; Abbildung 6F aus Lit. [145] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry 2014.

hohe Empfindlichkeit, kurze Ansprechzeit auf sich ändernde Analytkonzentrationen und große räumliche Auflösung aus.^[131] Für ihre Herstellung sind jedoch spezielle Vorrichtungen nötig, und sie sind wegen der geringen Ausbeute an funktionalen Bauelementen recht teuer. Leiber und Mitarbeiter verwendeten einkristalline NWs^[132] und NWs aus n- und p-dotiertem Si und Ge^[133,134] in FETs,^[135] um DNA,^[136] einzelne Viruspartikel,^[137] Krebsmarker^[138] sowie die Wechselwirkung von kleinen Molekülen mit Proteinen nachzuweisen.^[139] Die Arbeitsgruppe von Nuckolls entwickelte neuartige NW-Verknüpfungen (Abbildung 7)^[140] durch Teilung von SWCNTs mit darauf folgender Neuverknüpfung der Einzelstücke mithilfe von kleinen Molekülen. Diese kleinen Moleküle trugen Sonden, die Bindungsereignisse wie zum Beispiel eine DNA-Methylierung anzeigen können.^[141] SWCNT-SWCNT-Übergänge wurden auch mit DNA überbrückt, was zeigte, dass DNA-NWs als Sensoren für biochemische Ereignisse dienen können.^[142]

Bauelemente mit mehreren ausgerichteten NWs (angeordnete Multi-NWs) enthalten viele NWs (Abbildung 6 C,D) in paralleler Anordnung. Im Vergleich zu NW-Netzwerken haben die angeordneten Multi-NWs eine längere freie Wegstrecke für die Leitungselektronen, und es werden weniger NW-NW-Kontakte benötigt, um die Perkolationschwelle für die Konnektivität zu überschreiten. Entsprechend können angeordnete Multi-NWs einen geringeren Widerstand und

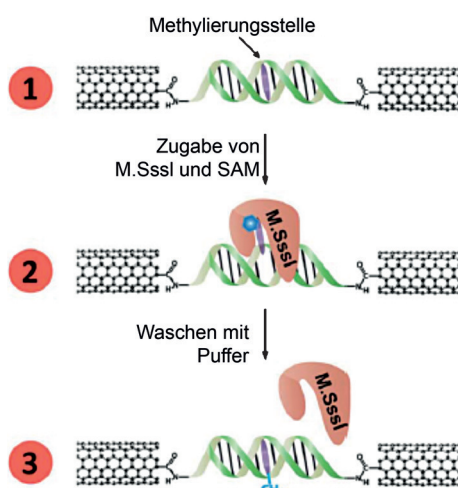


Abbildung 7. Elektronischer Nachweis der Bindung von Methyltransferase (M.SssI) an ein DNA-überbrücktes CNT-Bauelement. Abdruck mit Genehmigung nach Lit. [142]. Copyright 2012 Royal Society of Chemistry.

eine größere Stromdichte aufweisen, aber ihr Herstellungsverfahren ist relativ kompliziert.

Bauelemente auf Basis von NW-Netzwerken (Abbildung 6E,F) enthalten NWs mit statistischer Orientierung. Allein die schiere Zahl an NWs gleicht die elektronische Heterogenität, die von der Längen-, Durchmesser- und Struktur-Polydispersität ausgeht, statistisch wieder aus. Netzwerk-Bauelemente verringern die Notwendigkeit für eine präzise Positionierung oder Ausrichtung von einzelnen NWs und vereinfachen somit die Herstellung. Die freie Weglänge der Elektronen ist jedoch kürzer, und der Widerstand ist bei gleichzeitig geringerer Stromdichte höher. Die Netzwerke enthalten resistive NW-NW-Übergänge, in die man möglicherweise innovative molekulare Schalter einbringen könnte.

5. Zentrale Architekturen für Sensor-Bauelemente

Die NWs reagieren auf Änderungen in der chemischen Umgebung mit Änderungen in den elektronischen Eigenschaften. Mit einfachen Bauelement-Architekturen lassen sich diese Änderungen elektronisch evaluieren. Das einfachste Bauelement ist ein Widerstand (chemischer Widerstand). Dieser besteht aus zwei durch NWs verbundenen Elektroden, die als Elektronenquelle („Source“) und -senke („Drain“) dienen und auf einem Isolator als Träger angebracht sind (Abbildung 8A). Den Widerstand dieses Bauelements kann man messen, indem man die Stromänderung bei fester Vorspannung über die Elektroden erfasst.

Wird die Signalübertragung durch die Wechselwirkung von Ladungen zwischen einem Halbleiter-NW und Analyt induziert, kann es von Vorteil sein, die Konzentration des Ladungsträgers genau einzustellen. Eine zusätzliche Elektrode („Gate“) unter dem Träger wandelt den chemischen Widerstand in einen FET um. Durch Modulation der angelegten Gate-Spannung und unter Kenntnis des Sensorme-

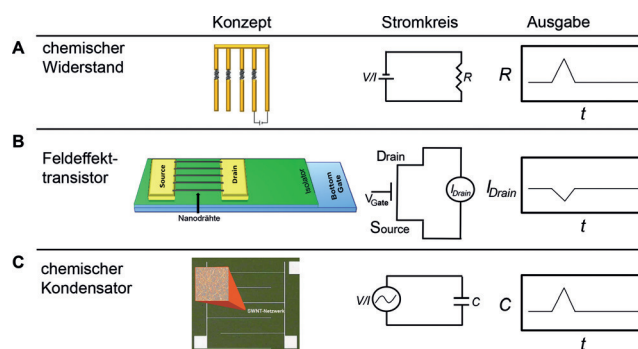


Abbildung 8. Graphische Darstellung A) eines chemischen Widerstandselements, B) eines FET und C) eines chemischen Kapazitätselements^[15] mit Stromkreis und Datenauslegung.

chanismus kann man dann die Ladungsträgerdichte kontrollieren.

Auch Kapazitätsänderungen können spezifisch vom jeweiligen Analyt abhängen. Gute Voraussetzungen für ein starkes Kapazitätssignal bieten chemische Kondensatoren mit großer Oberfläche und polarisierbaren Grenzflächen (Abbildung 8C). Im angelegten Wechselfeld reduziert sich das $1/f$ -Rauschen, sind die Ansprechzeiten kurz, und der elektrophoretische Effekt bei einer angelegten gerichteten Spannung bleibt ausgeschaltet. Diese Maßnahmen verringern die Drift und verbessern die Reversibilität. Darüber hinaus kann die Spezifität gegenüber dem Analyt durch simultane Messungen der Leitfähigkeit und Kapazität erhöht werden.

Die einzelnen Komponenten im Stromkreis mit chemischem Widerstand sind alle von analoger Natur und lassen sich daher leicht in kabellose Bauelemente wie Schwingkreise oder eine Radiofrequenzidentifikations(RFID)-Antenne integrieren. Schwingkreise bestehen aus induktiven, resistiven und kapazitiven Elementen, sodass sich chemische Reaktionen direkt auf die Resonanzfrequenz des Schwingkreises und den Q -Faktor auswirken können. Unter diesem Gesichtspunkt hat unsere Arbeitsgruppe kabellos betriebene SWCNT-Sensoren entwickelt, die über ein Smartphone ausgelesen werden^[146] (Abbildung 9). Die Methode beruht auf der Nahfeldkommunikation (NFC) des Smartphones. Der Stromkreis im passiven Sensortag wird unterbrochen und

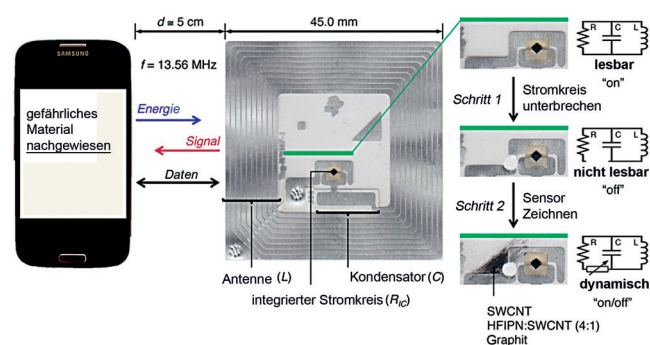


Abbildung 9. Drahtlose Energieübertragung und Kommunikation zwischen Smartphone und einem passiven RFID-Tag. Abdruck mit Genehmigung nach Lit. [146]. Copyright 2014 Proceedings of the National Academies of Science.

dann durch das chemische Antwortsignal des SWCNTs wieder geschlossen.

6. Funktionalisierung für Anwendungen

NWs verfügen über nützliche intrinsische Eigenschaften, die sie für die Sensorik grundsätzlich geeignet machen. Um sie aber besser verarbeiten zu können und ihre Empfindlichkeit, Selektivität, die Betriebsbedingungen und ihre Stabilität zu erhöhen, müssen sie in der Regel noch funktionalisiert werden.

6.1. Funktionalisierung von anorganischen Halbleiter-NWs

6.1.1. Nichtkovalente Funktionalisierung von anorganischen Halbleiter-NWs

Eine gängige Methode, NWs zu funktionalisieren, ist die Vakuumzerstäubung von Metallfilmen (Pt oder Pd, typischerweise 100 Å) auf GaN,^[147] InN,^[148] oder Si.^[149] Ein Pt- oder Pd-Katalysator auf den NWs führt zur Bindung und Dissoziation von H₂, was, wie anhand von FET-Messungen nachgewiesen wurde, die Ladungsträgerkonzentration beeinflusst.^[150] Metallbeschichtete NWs haben kürzere Ansprechzeiten, ein stärkeres Messsignal und eine verkürzte Erholzeit. Durch plasmaverstärkte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) wurden auf GaN-NWs Au-Nanopartikel (AuNPs) abgeschieden, und physisorbierende Gase wie N₂ und CH₄ verminderten die Leitfähigkeit des NW-Netzwerks.^[151] Um CO₂ sensorisch nachzuweisen, wurden GaN-NW-Transistoren mit Poly(ethylenimin) (PEI) beschichtet. Mit CO₂ und Feuchtigkeit bildet sich darauf Carbaminsäure, die durch Ionisierung neue Ladungen erzeugt, welche wiederum den NW-Ladungstransport beeinflussen.^[152]

Biologische Spezies können an Rezeptor-funktionalisierten NWs selektiv nachgewiesen werden, solche hochselektiven Rezeptoren können Enzyme oder Antikörper sein.^[153] Auf einem GaN-Transistor wurde Glucoseoxidase in einer ZnO-NW-Matrix immobilisiert. In Gegenwart von Glucose katalysiert dieses Enzym die Bildung von Gluconsäure und Peroxid, was sich als Ladungsänderung auf den NWs auswirkt. Auf diese Weise war ein Echtzeit-Glucosenachweis mit einer LOD von 0.5 nM möglich.^[154] Es wurden auch Ansätze zum Nachweis von Biomarkern beschrieben. So wurde das prostataspezifische Antigen (PSA) auf In₂S₃-NWs nachgewiesen, die durch Phosphonsäurebindung mit Antikörpern funktionalisiert worden waren.^[155] DNA-Sensoren mit einer Nachweisgrenze von 10 pM wurden hergestellt, indem Si-NWs mit Aminoseitenketten funktionalisiert wurden, auf die komplementäre ssDNA elektrostatisch adsorbierte.^[156]

6.1.2. Kovalente Funktionalisierung von anorganischen Halbleiter-NWs

Ist eine Oxidschicht vorhanden, kann man Si-NWs durch Silanchemie mit funktionellen Gruppen (Aminen, Aldehyden) ausstatten, die eine weitere Funktionalisierung ermöglichen.^[138] Allerdings senkt eine solche passivierende Oxid-

schicht die Empfindlichkeit,^[157] sodass man die SO₂-Schicht häufig wieder wegätzt und dann die freie Oberfläche durch Hydrosilylierung, Halogenierung, Alkylierung, Thiolierung oder Arylierung kovalent funktionalisiert.^[158]

Zu den ersten FET-Sensoren auf Si-Basis gehörten APTES-funktionalisierte NWs für pH-Messungen.^[133] Der gleiche NW-Typ sprach auch unter Bildung von Meisenheimer-Komplexen auf TNT an, das in sub-fM-Mengen in Lösung und Sub-ppm-Konzentrationen in Luft nachgewiesen werden konnte.^[45] Mit Thiolgruppen modifizierte Si-NWs sprachen auf Cd²⁺ und Hg²⁺ an.^[159] Mit Peptid-modifizierten und in Reihe geschalteten Si-NWs wurden Cu²⁺- und Pb²⁺-Ionen im niedrigen nM-Konzentrationsbereich nachgewiesen,^[160] und Na⁺-Ionen wurden mit Kronenether-funktionalisierten Si-NWs gemessen.^[46] Mit Si-NWs, die mit einem Oligonucleotid belegt waren, wurden flüchtige organische Verbindungen (VOCs) und kleine Moleküle (NH₃, Aceton, NMe₃, Essigsäure) getrennt voneinander (orthogonal) nachgewiesen.^[161] Viele Biosensoren beruhen auf Si-NWs, an die die spezifischen Rezeptoren angeheftet sind,^[162,163] zum Beispiel Biotin für die Streptavidin-Erkennung,^[164] Antigene für die Erkennung des jeweiligen Antikörpers^[137,165] und DNA-Stränge, die das komplementäre Oligonucleotid selektiv erkennen.^[166]

6.2. Funktionalisierung von Metalloxid-NWs

6.2.1. NWs mit gemischten Metalloxiden

Metalloxide haben viele nützliche Eigenschaften, aber ein einziges Metalloxid vereint selten sämtliche Wunschattribute.^[167] Durch die Verwendung von gemischten Metalloxiden lassen sich die Austrittsarbeit und die Ladungsträgerdichte gezielt modulieren. Die Funktionalisierung von SnO₂ wurde intensiv untersucht.^[58] Mit gemischten Metalloxiden wurden gasförmige Analyte wie H₂S,^[168] EtOH,^[169–172] CO,^[173] H₂^[174] und Formaldehyd^[175–177] nachgewiesen. In CuO-NWs integrierte SnO₂-Nanokristalle ermöglichen den Nachweis von NH₃ bei Raumtemperatur.^[178] Die hohe Empfindlichkeit des Systems könnte durch p-n-Nanoübergänge, die auf Änderungen in der Umgebung sehr empfindlich reagieren, erklärt werden. Als eine Möglichkeit, biologisch wichtige Moleküle nichtenzymatisch zu nachzuweisen, stoßen derzeit NWs aus Kupferoxid auf großes Interesse. CuO-NWs sind die aktive Sensorkomponente bei Konzentrationsbestimmungen von Glucose, zum einen in Verbindung mit einer Nafionmembran,^[179] zum anderen als Cu-CuO-NW-Verbindung.^[180] Beide NW-Systeme bewirken die elektrokatalytische Oxidation von Glucose, sind hochempfindlich, weisen Linearität im biologischen Konzentrationsbereich (3–50 mM Glucose) auf und sind stabil gegen Umwelteinflüsse. Nafion-beschichtete, elektrochemisch hergestellte Cu₂O-NWs weisen H₂O₂ in einem breiten relevanten Konzentrationsbereich (0.25 µM bis 5.0 mM) bei niedriger LOD (0.12 µM) nach.^[181]

Mit AuNPs dekorierte SnO₂-NWs verfügen über eine erhöhte Sensorleistung für NO₂^[182] und aromatische Dämpfe (Benzol, Toluol).^[183] Mit AgNPs dekorierte SnO₂-NWs sind besonders empfindlich und selektiv für Ethanol gegenüber anderen gasförmigen Analyten,^[184] und mit PtNPs dekorierte SnO₂-Nanofasern wiesen Aceton im Sub-ppm-Konzentra-

tionsbereich nach.^[185] Die Funktionalisierung verläuft komplexer, wenn ein (dotiertes oder gemischtes) Metalloxid noch mit anderen Nanostrukturen dekoriert wird. So wurden jüngst Mg-dotierte In_2O_3 -NWs mit metallischen NPs funktionalisiert (Au, Ag oder Pt). In Reihe geschaltet konnten diese Sensoren bei Raumtemperatur CO -, Ethanol- und H_2 -Dampf im 100 ppm-Bereich unterscheiden, bei einer LOD für CO von 0.5 ppm.^[186]

6.2.2. Kovalente Funktionalisierung von Metalloxid-NWs

Die kovalente Funktionalisierung wurde vor allem als Funktionalisierung mit Biomolekülen erforscht. ZnO kann mit Carbonsäuren oder Aminfunktionen modifiziert werden, die dann eine weitere Funktionalisierung ermöglichen.^[148] ZnO -NWs wurden mit APTES funktionalisiert, um Uricase zu binden und somit einen FET-Sensor für Harnsäure in wässriger Lösung zu entwickeln.^[187] GaN -NWs können mit Methoden der Organosilanchemie zu sehr stabilen, kovalent funktionalisierten Sensoren funktionalisiert werden.^[188]

6.3. Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs)

An CNTs lassen sich Moleküle präzise anordnen, aber ihre Strukturen selbst sind nicht genau definiert: Sie stellen Mischungen mit verschiedenen Durchmessern, Chiralitäten und Längen dar. Zudem werden ihre Eigenschaften von aperiodisch auftretenden funktionellen Gruppen (Defekten) beeinflusst. Es besteht noch großer Lernbedarf, wie SWCNTs für optimale NW-Sensoren bestmöglich funktionalisiert werden können.

6.3.1. Physikalische Mischungen mit CNTs

CNTs kann man durch Mischen mit Selektoren funktionalisieren. Die entstandenen Composite sind aber häufig instabiler als kovalent modifizierte CNTs. Metall-CNT-Composite lassen sich durch Vakuumzerstäubung („Sputtern“)^[189,190] oder elektrochemische Abscheidung herstellen.^[191] Für CH_2Cl_2 - und CHCl_3 -Sensoren wurden auch phy-

sikalische Mischungen aus MWCNTs und PMMA verwendet, wobei der Sensorreaktion ein Quellmechanismus zugeordnet wurde.^[192] Mit Kupfer(I)-Skorpionat-Einheiten modifizierte SSWCNTs für den Nachweis von Ethylen wurden durch ein Lösungsmischverfahren hergestellt,^[193] wobei die Kupfer(I)-Bindung an die CNTs modelliert wurde (Abbildung 10). Und ein mechanisches Festkörper-Mischverfahren lieferte einen chemischen Widerstand, der aus einer physikalischen Mischung von kleinen Molekülen als Selektoren und entweder MWCNTs oder SWCNTs bestand.^[98] Mit dieser Methode lassen sich sehr rasch Prototypen erzeugen, die sich für die Durchmusterung von CNT-Kompositen für Sensormaterialien eignen.^[98]

6.3.2. Nichtkovalente Funktionalisierung von CNTs

Eine nichtkovalente Modifizierung ist für die CNTs weniger invasiv als eine kovalente Funktionalisierung; sie beruht auf π - und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen und CNTs. Nichtkovalente Wechselwirkungen sind häufig integraler Bestandteil von CNT-Dispersionen, die durch Lösungsmischverfahren, In-situ-Polymerisation oder Schmelzmischen hergestellt werden.^[194] Wei et al. verwendeten Aminopyren als Selektor für den Trinitrotoluol (TNT)-Nachweis nach.^[195] Frazier und Swager wiesen Cyclohexanon (Abbildung 5)^[23] durch eine Mischung von CNTs mit einem dreifach funktionalisierten Molekül nach, das mit einer aromatischen Einheit (Hexafluorxylyl), einer Selektoreinheit (Thioharnstoff) und einer Ankereinheit (Silan) ausgestattet war. Die somit funktionalisierten CNTs wiesen sich durch eine überlegende Beständigkeit und gute Empfindlichkeit aus.

Häufig werden auch Polymere verwendet. Das aktive Material gewinnt man typischerweise durch Tropfgrussverfahren,^[27,196] Tauchbeschichten,^[197] Lösungsmischen^[198] oder In-situ-Polymerisation.^[199–201] Hervorragende Dispergiermittel für SWCNTs sind CPs.^[202] Polythiophene mit Rezeptoren an den Seitenketten wurden für die sensorische Unterscheidung von verschiedenen Xylenen verwendet (Abbildung 11).^[203]

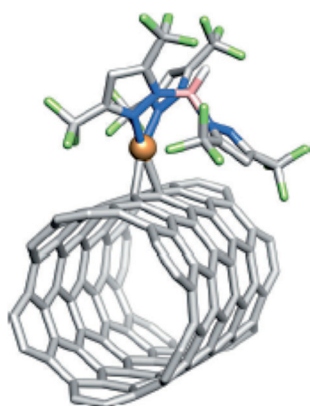


Abbildung 10. Optimierte Struktur der Bindung von Kupfer(I)-Skorpionat an 6,5-SWCNT. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [193].

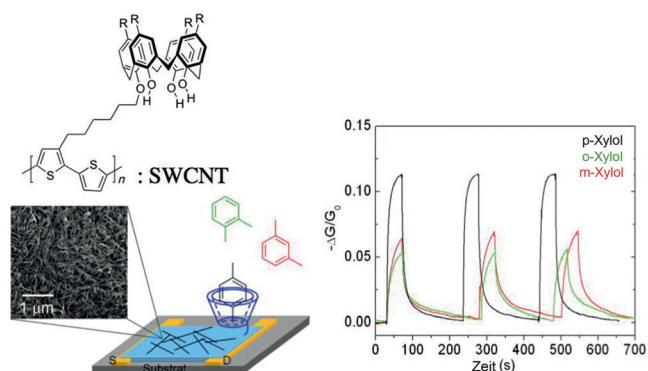


Abbildung 11. Schematische Ansicht eines SWCNT-Polymer-Sensors, der selektiv *p*-Xylol adsorbiert. Abdruck mit Genehmigung nach Lit. [203].

6.3.3. Kovalente Funktionalisierung von CNTs

Eine kovalente Modifikation stört das π -Elektronensystem der CNTs und fügt Defekte ein, kann aber auch die Stabilität der Dispersion erhöhen. Gängige Reaktionen an der CNT-Wand sind unter anderem die dipolare Cycloaddition mit einem Azomethin-Ylid und die elektrochemische Reduktion von Diazoniumsalzen.^[194,204–206] Auch die CNT-Termini können kovalent funktionalisiert werden. Häufig werden Carbonsäureeinheiten durch Oxidation an Defektstellen erzeugt, die dann weiter funktionalisiert werden können. Weizmann et al. demonstrierten eine regioselektive Funktionalisierung an SWCNT-Termini und wiesen mit diesem Sensor Einzelstrang-DNA (ssDNA) bei einer Nachweisgrenze von 10 fM durch Widerstandsänderung nach. Sogar noch Einzel-, Doppel- und Dreifach-Fehlpaarungen wurden unterschieden (Abbildung 12).^[207] Durch Oxidation

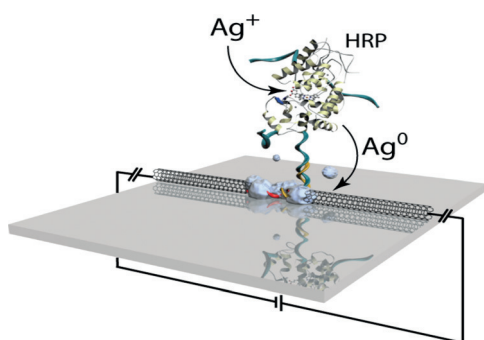


Abbildung 12. DNA-CNT-NWs und Hybridisierung mit einer HRP-Sonde zur Visualisierung des DNA-Übergangs. Abdruck mit Genehmigung nach Lit. [207]. Copyright 2011 American Chemical Society.

am Röhrendende mit anschließender Modifizierung durch ein Polymer wurden FET-Sensoren gebaut, die NH_3 und NO_2 bei einer Nachweisgrenze im ppb-Bereich nachwiesen.^[208]

Durch Addition von Phenylradikalen gelang Vlandas et al. die kovalente Funktionalisierung von SWCNT-Wänden mit Boronsäuren. Die modifizierten SWCNTs wiesen Glucose im Bereich von 5–30 mM nach.^[209] Nach einem ähnlichen Verfahren funktionalisierten Huang et al. doppelwandige CNTs (DWCNTs) mit aromatischen Carbonsäuren und erhielten somit einen selektiven NH_3 -Sensor.^[210] Doppelwandige (DW)CNTs ermöglichen einen höheren Funktionalisierungsgrad als SWCNTs. Unsere Gruppe demonstrierte die kovalente Funktionalisierung von SWCNTs durch thermische Aziridinierung zur Einführung von Aminogruppen, die dann weiter mit Wasserstoffbrückendonoren funktionalisiert werden konnten. Dieser Sensor wies Cyclohexanon und Nitromethan nach.^[96] Dicht funktionalisierte Materialien wurden durch ein modulares Verfahren zur Funktionalisierung von MWCNTs mit Zwitterionen erhalten. In Reihe geschaltet ließen sich mit diesen Materialien flüchtige organische Verbindungen nachweisen.^[211]

6.4. Funktionalisierung von CP-NWs

Wie schon erläutert, sind CPs nach unserer Definition nicht automatisch NWs. Aus CPs lassen sich jedoch durch Templatsynthese oder angeordnet in Kompositstrukturen mit Nanofasern oder CNTs NWs gewinnen.

6.4.1. Physikalische Mischungen aus CP-NWs

CP-Komposite können überlegende Eigenschaften aufweisen wie hohe Selektivität, Empfindlichkeit, bessere Feuchtigkeitsresistenz, niedrige Nachweisgrenzen, niedrige Sensortemperaturen und bessere Stabilität.^[212] CP-Komposite wurden gezielt durch Kombination von CPs mit nichtleitenden Polymeren,^[213,214] Kohlenstoffmaterialien,^[215–218] Metallnanopartikeln^[219,220] und Oxiden^[221] oder biologischen Materialien^[222,223] hergestellt. Die CPs können Matrix für Sekundärmaterialien sein oder gezielt mit Nanostrukturen dekoriert werden.^[130,224,225]

Intensiv untersucht wurde hierfür Polyanilin (PANI), das mit Kohlenstoffmaterialien^[226] wie CNTs^[215,216] oder Metalloxiden kombiniert wurde.^[221] Hierfür wurde Anilin in einem Eintopf-Verfahren in Gegenwart von CNTs oxidativ polymerisiert.^[218] PANI-SWCNT-Komposite sind Sensoren für NH_3 und HCl .^[218] Durch das Mischen vermeidet man komplexe Synthesen zu chemisch modifizierten Polymeren, und die Mischungen können verbesserte Eigenschaften wie Morphologie, Verteilungskoeffizient des Analyts, Quellverhalten, Mechanik oder Leitfähigkeit aufweisen. Additive können die gewünschten Polymereigenschaften einstellen und die Lebenszeit verlängern.^[120] Nanofasern mit großer Oberfläche können durch Elektrosponnen von Polymeren hergestellt werden und eignen sich für empfindlichere Sensoren mit besserer Reversibilität als durchgehende Filme oder Membranen.^[227]

6.4.2. Nichtkovalente Funktionalisierung von CP-NWs

Nichtkovalent funktionalisierte NWs erhält man durch Abscheidung von NPs auf die Oberfläche von CP-Fasern. So wiesen AgNP-dekorierte PEDOT-NWs NH_3 mit einer fünf-fach niedrigeren Nachweisgrenze (1 ppm) nach als reine PEDOT-NWs,^[228] und AuNP-dekorierte PANI-NWs sprachen hervorragend auf H_2S an.^[229]

6.4.3. Kovalente Funktionalisierung von CP-NWs

Durch kovalente Modifikation lassen sich Löslichkeit, Prozessierbarkeit und Sensorik verbessern. Modifikationen sind unter anderem die Funktionalisierung von Seitenketten, die Einführung eines Copolymers oder Aufpfropfen einer funktionalen Einheit.^[120] Um biokompatible Rezeptoren auf Polymeren zu immobilisieren und dadurch deren Stabilität unter wässrigen Bedingungen zu verbessern, wurden verschiedene Methoden entwickelt.^[230] Insbesondere Polypyrrol (PPy) lässt sich wegen seines funktionalisierbaren Stickstoffatoms für kovalente Funktionalisierungen gut einbauen. Mit PPy-NTA(Nitrilotriessigsäure)-Chelatoren funktionalisierte NWs wiesen Cu^{2+} -Ionen im Sub-ppt-Konzentrationsbereich

nach, und der Cu^{2+} -Komplex eignete sich für den Nachweis von Proteinen mit His-Tag.^[231] Mit Carbonsäure-Polypyrrol-(CPPy) funktionalisierte NWs verbesserten die Immobilisierung an APTES-funktionalisierten Oberflächen durch kovalente Verknüpfung, wobei die Kohlensäureeinheiten für eine weitere Biokonjugation frei blieben. Entsprechende FET-Sensoren wurden für den Proteinnachweis entwickelt.^[232] Die Stickstoffposition von PPy wurde mit Biomolekülen funktionalisiert und ein Krebsantigen (CA125),^[233] Bakteriophagen,^[234] Bakteriensporen^[235] oder das humane Serumalbumin nachgewiesen.^[236]

7. Fahrplan für künftige Entwicklungen

In den letzten zwanzig Jahren wurden viele Innovationen in der Nanofertigung in die Wege geleitet, sodass wir jetzt sehr vielfältige Möglichkeiten haben, funktionale NW-Sensoren zu bauen. Um die Probleme der NW-Sensoren wie Selektivität, Drift, Empfindlichkeit und Stabilität in den Griff zu bekommen, muss dieses Instrumentarium kontinuierlich erweitert werden. Die Grundlagen des Analytnachweises in den NW-Sensoren müssen besser verstanden werden. Wir schlagen daher bestimmte Bereiche vor, in denen noch geforscht werden muss und andere, die wiederum viele neue Möglichkeiten bieten.

7.1. Verbesserung der Selektivität

Eine Hauptkritik an chemischen/biologischen Sensoren ist deren fehlende Eindeutigkeit bei der Identifizierung von Analyten.^[237] Tatsächlich kann die hochauflösende Massenspektrometrie eine fast perfekte Identifizierung von kleinen leichtflüchtigen Molekülen bieten. Allerdings muss hier oft mit Gas- oder Flüssigchromatographie eine Vorlaufftrennung durchgeführt werden. In mobile Spektrometer wurde extrem viel investiert, aber mit einem solchen Instrumentarium opfert man Präzision für Tragbarkeit, und die Vorteile sind winzig. Eine überlegene Analyt-Identifizierung werden die NW-Sensoren in den meisten Fällen nicht liefern können. Dagegen bieten sie nützliche Information kostengünstiger an, denn sie benötigen keine teure Elektronik, Stromversorgung und physikalische Auf- und Anbauten.

Um chemische/biologische NW-Sensoren breit einzuführen, muss die Selektivität verbessert werden. Eine Lösung kann es nur geben, wenn die molekulare Erkennung des NW-Sensors durch vielschichtige Innovation in neue Rechenlösungen eingebunden wird und die Dimensionalität der Daten vergrößert werden kann.

7.2. Unterdrückung der Drift

Die Drift kann durch Datenmanipulation teilweise ausgeglichen werden,^[29,30] zum Beispiel durch Korrektur der Basislinie oder Normalisierung der Gerätereferenz, aber auch dann noch ist sie ein grundlegendes Hinderungselement für mögliche Anwendungen. Insbesondere problematisch ist die

Drift bei gewünschter kontinuierlicher Datenaufnahme oder, wenn extrem preisgünstige Sensoren verlangt sind, weil entweder die Möglichkeiten fehlen oder das Budget nicht ausreicht, um rechnergestützt zu arbeiten.

Um die thermische Drift zu unterdrücken, muss vor allem mit neuen Techniken die Um- und Neuorganisation der Sensorkomponenten im dünnen Film auf Nanoebene begrenzt werden. Die kovalenten Methoden wie die Verknüpfung der NWs untereinander oder ihre Anheftung an das Substrat durch Quervernetzung sind dafür unbedingt weiterzuverfolgen. Auch die Einbindung in eine Matrix ist eine Möglichkeit, die Drift zu reduzieren und die Lebenszeit des Sensors zu verlängern.

Verwendet der NW unterschiedliche Komponenten zur Signalweiterleitung und Selektion, kann die Drift durch stärkere Bindung von NW und Selektor und somit verringerte Phasentrennung abgeschwächt werden. Diese Bindung ist möglich durch kovalente Bindung^[96,211] oder durch mehr oder stärkere nichtkovalente Bindungen.^[238]

Die Drift wird auch elektrisch induziert und hängt dann von der Stärke des angelegten Felds ab. Den Beitrag des elektrischen Feldes zur Drift kann man durch eine geringere Vorspannung, eine Wechselstrom-Vorbehandlung im mittleren bis hohen Spannungsbereich, die eine schnellere Einstellung des Gleichgewichts induzieren soll, oder durch thermische oder UV-Licht-Behandlung reduzieren, mit der eingefangene Ladungen freigesetzt werden sollen. Läuft der Betrieb bei direkt angelegter Spannung und nicht in einem statischen elektrischen Feld ab, erhält man pro Zeiteinheit weniger Drift; vielversprechend sind hierbei passive Radiofrequenz(RF)-Bauelemente. Weniger Drift sollte eine längere Lebensdauer ermöglichen. Die Drift könnte man auch durch eine Umgebung abschwächen, die in Form eines dynamischen Fluids das Gleichgewicht beibehalten hilft. So schützt Schleim das Geruchsepithel von Säugetieren^[239] und mit speziell entwickelten Fluiden wurden Analyte selektiv partitioniert und zum Sensor transportiert.

7.3. Erhöhung der Empfindlichkeit

Folgende Ansätze eignen sich zur Erhöhung der Empfindlichkeit: 1) Einbau einer molekularen Erkennungseinheit, die die Wechselwirkung von NWs mit dem Analyt unmittelbar an den Transport, die Erzeugung oder die Verarmung von Ladungsträgern koppelt. Innovationen hierbei wären chemisches „Bottom-up“-Design unter Verwendung der molekularen Erkennung, Fabrikation von NWs mit festgelegter Austrittsarbeit, Kopplung von biologischer Erkennung mit Katalyse sowie Nanostrukturen. 2) Sensoren, die am NW-Elektrodenübergang ansetzen. Als wichtige Mechanismen wurden hier Schottky-Barrieren^[36,103,149] und Tunnelbarrieren, die durch Quellung größer werden,^[113,122,216,240] beschrieben. Ein großes Potenzial liegt auch in responsiven Materialien/Molekülen, die im Tunnelübergang platziert werden und bei einem chemischen Signal elektronische Zustände erzeugen, die mit den NWs resonant sind. Auch gleichrichtende Grenzflächen zwischen p- und n-dotierten NWs könnten eine Möglichkeit sein, das Signal zu verstärken,

in Analogie zum Mechanismus bei Avalanche-Photodioden. 3) Rauschunterdrückung mit komplexen Signalen und eine bessere Erkenntnis darüber, wie resistive und kapazitive Signalantworten mit einander kombinieren. Fortschritte in der kapazitiven Sensorik können durch eine Polarisierung von Ladung über die gesamte Länge der NWs hinweg, die durch resistive Übergänge isoliert sind, erzielt werden. Raumladungen haben einen weit höheren Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante eines Materials als nur Dipoleffekte. Um die Änderungen durch Raumladungen in chemischen/biologischen Sensoren optimal nutzen zu können, müssen die NWs sehr sorgfältig positioniert (orientiert) werden, der elektrische Ladungstransport und die dielektrische Kopplung zwischen NWs kontrollierbar sein und optimale Felder und Frequenzen ausgesucht werden.

7.4. Mechanistische Analyse der Sensorantwort

Um unter Berücksichtigung der oben genannten Mechanismen den idealen Sensor zu bauen, muss man die Einflüsse dieser Mechanismen auf Messantwort sehr genau kennen, was aber noch nicht der Fall ist. Die einzelnen Beiträge zur Messantwort aufzuschlüsseln, hat einen großen Reiz und wäre für das gesamte Forschungsgebiet sehr nützlich. Nicht nur könnte man das molekulare Erkennungselement rational aufbauen und in den NW-Sensor integrieren, man könnte dann auch aus einem einzelnen NW-Messelement mehrdimensionale Informationen gewinnen, was eine hochinteressante Perspektive ist. NW-FETs und Schwingkreise^[241] sind Architekturen, die eine solche Aufschlüsselung grundsätzlich ermöglichen, aber hierfür müssen noch mehr Fortschritte im experimentellen Bereich über die Mehrdimensionalität erzielt werden.

7.5. Aktuelle und künftige Anwendungen

Die erste Überlegung bei der Entwicklung eines NW-Sensors gilt der erwarteten Betriebsumgebung. Temperatur, Feuchtigkeit, störende Substanzen, elektromagnetische Felder und Biofouling sind gängige Problemfaktoren. Zweitens gilt es zu bedenken, wie die Daten gesammelt werden sollen und wie oft, was uns zur Frage der Stromversorgung und Sensorstabilität führt. Für einen lange andauernden, passiven Betrieb eignen sich Knopfzellen und ein definiertes Datenaufnahmeintervall am besten. Sollen die Daten jedoch nach Bedarf erhoben werden, kann eine größere eingebaute Stromquelle erforderlich werden. Neuere Ansätze zur Stromversorgung von Sensoren beinhalten unter anderem Triboelektrizität,^[242–245] Fernakquise von Licht- oder thermischer Energie und induktive Kopplung über Resonanz. Die Integration von NWs in Messelemente, die zu einer drahtlosen Energieübertragung fähig sind, ist eine relativ neue Idee mit ersten vielversprechenden Resultaten.^[242,246–250] Zu bedenken ist auch, ob der Sensor als dauerhafte Einrichtung oder als Verbrauchsgut gedacht ist.

Die nächste Überlegung gilt der Art und Weise, wie die Analyten mit dem Messelement in Kontakt kommen. Oftmals

reicht es bei Messungen von einzelnen Objekten, punktuell zu überwachen, während für Situationsanalysen in einem größeren 3D-Raum Flächenüberwachungen notwendig sind. Für eine Flächenüberwachung benötigt man mehr als einen Sensor, sodass auch die Gesamtkosten der Elemente zu beachten sind.

Der wichtigste Punkt beim Aufbau eines Messsensors ist wahrscheinlich die selektive Analyterkennung. Die Analyte werden in VOCs, Oxidantien und Reduktionsmittel, Schweb- und Staubteilchen, biologische Makromoleküle sowie Viren und Bakterien eingeteilt. Der Nachweis von VOCs hat sich seit dem Einzug von Techniken zum Moleküldesign für NWs kontinuierlich verbessert. Oxidantien und Reduktionsmitteln werden häufig nachgewiesen, indem man ihren Effekt auf die Ladungsträgerkonzentration und die Schottky-Barriere misst. Etwas schwieriger zu erfassen sind Staub- und Schwebeteilchen wegen der sehr unterschiedlichen Größen und Formen und der variablen Ladungsdispersion. Biologische Makromoleküle können durch ihre natürliche Wirkung auf die Maschinerie der Natur erfasst werden, aber dies ist noch kein allgemeiner Ansatz. Viren und Bakterien wechselwirken mit der Umgebung über sehr vielfältige Prozesse, die für die Messung in robuste, eindeutig unterscheidbare Signale umgewandelt werden müssen. Mit einem robusten und preisgünstigen Virus- und Bakteriennachweissystem hätte man ganz neue und weitreichende Perspektiven mit Nutzen für die menschliche Gesundheit und die Vorsorge.

Ein entscheidender Faktor in der chemischen/biologischen Sensorik ist die Zuverlässigkeit der Information. Die meisten chemischen Sensoren sind recht unspezifisch, und in der Praxis wird oft versucht, mehr und somit bessere Daten beispielsweise durch viele Sensoren in Anordnung zu generieren. Besser ist es jedoch, sich gemäß Ockhams Rasiermessertheorie auf das Wesentliche zu konzentrieren und dem einzelnen Sensor mit einem gut durchdachten Design eine möglichst hohe Spezifität zu verleihen. Solche Sensoren erfüllen ihren Zweck auch ohne unnötig teure, aufwändige Ausführungen.

Für die meisten Anwendungen eignen sich reversible Techniken. Viele Situationen erfordern jedoch das Überschreiten einer Messschwelle, und in dem Fall kann ein irreversibles Dosimeter Informationen über den Verlauf der Messung liefern.

Im Kommen sind auch neue Techniken, wie einem einzelnen Sensor oder Messelement mehr Informationen extrahiert werden können.^[251] Durch Verbinden von multivariater Extraktion von orthogonalen Parametern an statistische Verfahren wie PCA ist es möglich, mit angeordneten Sensoren einzelne Analyten zu unterscheiden.

Allmählich scheint man sich von einer diskreten, umfassenden Datensammlung weg- und zu einer kontinuierlichen, sparsamen Datensammlung hinzubewegen. Dies erfordert die Entwicklung eines drahtlosen, weit verteilten Sensornetzwerks, das direkt mit einer Cloud als Datenspeicher verbunden ist. Chemiker, Materialwissenschaftler, Physiker und Anwender vor Ort müssen gemeinsam daran arbeiten, mit neuen Verfahrensweisen die Kosten pro Sensor und pro Messung zu senken. Daneben wird es aber auch neue Möglichkeiten geben, durch Verknüpfung von chemischer Infor-

mation mit anderen Daten neue Erkenntnisse für die Umwelt und ihre Reaktionen zu gewinnen.

Danksagung

Wir danken der National Science Foundation, dem Army Research Office und den National Institutes of Health für die langfristige und dauerhafte Unterstützung während vieler Jahre Forschung von chemischen Widerstandssensoren.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1266–1281
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1286–1302

- [1] F. R. Baptista, S. A. Belhout, S. Giordani, S. J. Quinn, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4433–4453.
- [2] N. S. Green, M. L. Norton, *Anal. Chim. Acta* **2015**, *853*, 127–142.
- [3] D. J. Late, Y.-K. Huang, B. Liu, J. Acharya, S. N. Shirodkar, J. Luo, A. Yan, D. Charles, U. V. Waghmare, V. P. Dravid, et al., *ACS Nano* **2013**, *7*, 4879–4891.
- [4] C. N. R. Rao, K. Gopalakrishnan, U. Maitra, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 7809–7832.
- [5] B. Cho, M. G. Hahm, M. Choi, J. Yoon, A. R. Kim, Y.-J. Lee, S.-G. Park, J.-D. Kwon, C. S. Kim, M. Song, et al., *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8052.
- [6] J.-S. Kim, H.-W. Yoo, H. O. Choi, H.-T. Jung, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5941–5947.
- [7] F. K. Perkins, A. L. Friedman, E. Cobas, P. M. Campbell, G. G. Jernigan, B. T. Jonker, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 668–673.
- [8] Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593–12602.
- [9] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman, New York, **2006**.
- [10] „Acute Exposure Guideline Levels (AEGs) | OPPT | US EPA“ befinden sich unter <http://www.epa.gov/oppt/aegl/>, **2012**.
- [11] „CDC—NIOSH Regulations“ befinden sich unter <http://www.cdc.gov/niosh/regulations.html>, **2013**.
- [12] „Exposure to chemical agents and chemical safety“, zu finden unter <https://osha.europa.eu/en/legislation/directives/exposure-to-chemical-agents-and-chemical-safety/osh-related-aspects/council-directive-91-414-ee>, **2015**.
- [13] R. J. Chen, N. R. Franklin, J. Kong, J. Cao, T. W. Tomblor, Y. Zhang, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2258.
- [14] S. Peng, K. Cho, P. Qi, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 271–276.
- [15] E. S. Snow, F. K. Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, *Science* **2005**, *307*, 1942–1945.
- [16] C.-J. Chu, C.-S. Yeh, C.-K. Liao, L.-C. Tsai, C.-M. Huang, H.-Y. Lin, J.-J. Shyue, Y.-T. Chen, C.-D. Chen, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2564–2569.
- [17] H. Y. Yue, S. Huang, J. Chang, C. Heo, F. Yao, S. Adhikari, F. Gunes, L. C. Liu, T. H. Lee, E. S. Oh, et al., *ACS Nano* **2014**, *8*, 1639–1646.
- [18] C. Russell, K. Welch, J. Jarvius, Y. Cai, R. Brucas, F. Nikolajeff, P. Svedlindh, M. Nilsson, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1147.
- [19] *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications* (Hrsg.: A. K. Pabby, S. S. H. Rizvi, A. M. Sastre), CRC, Boca Raton, **2009**.
- [20] S. T. Hobson, S. Cemalovic, S. V. Patel, *Analyst* **2012**, *137*, 1284–1289.
- [21] C.-J. Lu, E. T. Zellers, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3449–3457.
- [22] F. Blanco, X. Vilanova, V. Fierro, A. Celzard, P. Ivanov, E. Llobet, N. Cañellas, J. L. Ramírez, X. Correig, *Sens. Actuators B* **2008**, *132*, 90–98.
- [23] K. M. Frazier, T. M. Swager, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 7154–7158.
- [24] X. Nan, Z. Gu, Z. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *245*, 311–318.
- [25] M. Penza, G. Cassano, P. Aversa, F. Antolini, A. Cusano, M. Consales, M. Giordano, L. Nicolais, *Sens. Actuators B* **2005**, *111*, 171–180.
- [26] J. Liu, C. Xie, X. Dai, L. Jin, W. Zhou, C. M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 6694–6699.
- [27] C. Wei, L. Dai, A. Roy, T. B. Tolle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1412–1413.
- [28] A. C. Romain, J. Nicolas, *Sens. Actuators B* **2010**, *146*, 502–506.
- [29] B. C. Sisk, N. S. Lewis, *Sens. Actuators B* **2005**, *104*, 249–268.
- [30] A. Ziyatdinov, S. Marco, A. Chaudry, K. Persaud, P. Caminal, A. Perera, *Sens. Actuators B* **2010**, *146*, 460–465.
- [31] M. Pardo, B. C. Sisk, G. Sberveglieri, N. S. Lewis, *Sens. Actuators B* **2006**, *115*, 647–655.
- [32] V. Bochenkov, G. Sergeev in *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications* (Hrsg.: A. Umar, Y.-B. Hahn), American Scientific, Valencia, **2010**, S. 31–52.
- [33] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, C. A. Grimes, *Sens. Actuators B* **2003**, *93*, 338–344.
- [34] J. G. Calvert, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 2167–2219.
- [35] K. D. Harris, A. Huizinga, M. J. Brett, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, H27–H29.
- [36] A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 667–673.
- [37] A. A. Saaman, P. Bergveld, *Sens. Actuators* **1985**, *7*, 69–71.
- [38] L. Valentini, C. Cantalini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci, *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 1301–1305.
- [39] W.-S. Cho, S.-I. Moon, Y.-L. Lee, Y.-H. Lee, J.-H. Park, B. K. Ju, *IEEE Electron Device Lett.* **2005**, *26*, 498–500.
- [40] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 929–933.
- [41] T. M. Swager, J. H. Wosnick, *MRS Bull.* **2011**, *27*, 446–450.
- [42] S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339–1386.
- [43] T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201–207.
- [44] N. S. Ramgir, Y. Yang, M. Zacharias, *Small* **2010**, *6*, 1705–1722.
- [45] Y. Engel, R. Elnathan, A. Pevzner, G. Davidi, E. Flaxer, F. Patolsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6830–6835; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6982–6987.
- [46] S. Su, W. Wu, J. Gao, J. Lu, C. Fan, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18101–18110.
- [47] X. Chen, C. K. Y. Wong, C. A. Yuan, G. Zhang, *Sens. Actuators B* **2013**, *177*, 178–195.
- [48] A. Kaushik, R. Kumar, E. Huey, S. Bhansali, N. Nair, M. Nair, *Microchim. Acta* **2014**, *181*, 1759–1780.
- [49] E. Sutter, B. Ozturk, P. Sutter, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 435607.
- [50] D. P. Yu, Z. G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H. Z. Zhang, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, H. T. Zhou, et al., *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 3458–3460.
- [51] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 89–90.
- [52] Q. Wan, J. Sun, H. Liu in *Nanowires: Implementations and Applications* (Hrsg.: A. Hashim), InTech, Rijeka, **2011**, S. 59–98.
- [53] A. K. Wanekaya, W. Chen, N. V. Myung, A. Mulchandani, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 533–550.
- [54] J. D. Holmes, *Science* **2000**, *287*, 1471–1473.
- [55] R. M. Penner, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2012**, *5*, 461–485.
- [56] G. Shen, P.-C. Chen, K. Ryu, C. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 828–839.
- [57] I.-D. Kim, A. Rothschild, H. L. Tuller, *Acta Mater.* **2013**, *61*, 974–1000.
- [58] Y. Ma, Y. Qu, W. Zhou, *Microchim. Acta* **2013**, *180*, 1181–1200.
- [59] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, *Sensors* **2012**, *12*, 9635–9665.

- [60] Y. Qin, X. Sun, X. Li, M. Hu, *Sens. Actuators B* **2012**, *162*, 244–250.
- [61] A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, L. Torsi, *Sens. Actuators B* **2012**, *171*–172, 25–42.
- [62] J. Moon, J.-A. Park, S.-J. Lee, T. Zyung, I.-D. Kim, *Sens. Actuators B* **2010**, *149*, 301–305.
- [63] S. Xu, Y. Shi, *Sens. Actuators B* **2009**, *143*, 71–75.
- [64] I.-S. Hwang, S.-J. Kim, J.-K. Choi, J. Choi, H. Ji, G.-T. Kim, G. Cao, J.-H. Lee, *Sens. Actuators B* **2010**, *148*, 595–600.
- [65] Q. Wan, M. Wei, D. Zhi, J. L. MacManus-Driscoll, M. G. Blamire, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 234–238.
- [66] S. Chooipun, N. Hongsith, E. Wongrat in *Nanowires—Recent Adv.* (Hrsg.: X. Peng), InTech, Rijeka, **2012**, S. 3–24.
- [67] Q. Wan, C. L. Lin, X. B. Yu, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 124–126.
- [68] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, *297*, 787–792.
- [69] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, *339*, 535–539.
- [70] L. Liu, W. Ma, Z. Zhang, *Small* **2011**, *7*, 1504–1520.
- [71] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [72] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 49–54.
- [73] D. E. Resasco, W. E. Alvarez, F. Pompeo, L. Balzano, J. E. Herrera, B. Kitiyanan, A. Borgna, *J. Nanopart. Res.* **2002**, *4*, 131–136.
- [74] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 91–97.
- [75] H. Richter, M. Treska, J. B. Howard, J. Z. Wen, S. B. Thomasson, A. A. Reading, P. M. Jardim, J. B. Vander Sande, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 6065–6074.
- [76] I. Ibrahim, A. Bachmatiuk, J. H. Warner, B. Büchner, G. Cuniberti, M. H. Rummeli, *Small* **2012**, *8*, 1973–1992.
- [77] Q. Zhang, J.-Q. Huang, W.-Z. Qian, Y.-Y. Zhang, F. Wei, *Small* **2013**, *9*, 1237–1265.
- [78] S. Y. Madani, N. Naderi, O. Dissanayake, A. Tan, A. M. Seifalian, *Int. J. Nanomed.* **2011**, *6*, 2963–2979.
- [79] E. Kamalha, X. Shi, J. I. Mwasiagi, Y. Zeng, *Macromol. Res.* **2012**, *20*, 891–898.
- [80] K. Mallick, A. M. Strydom, *Colloids Surf. B* **2013**, *105*, 310–318.
- [81] C. Wang, K. Takei, T. Takahashi, A. Javey, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2592–2609.
- [82] M. Meyyappan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2013**, *31*, 050803.
- [83] Z. Cao, B. Q. Wei, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3183–3201.
- [84] A. C. Dillon, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6856–6872.
- [85] *Nanomaterials in Catalysis* (Hrsg.: P. Serp, K. Philippot), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [86] S. Sarkar, M. L. Moser, X. Tian, X. Zhang, Y. F. Al-Hadeethi, R. C. Haddon, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 184–195.
- [87] N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5366–5397.
- [88] J. M. Schnorr, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 646–657.
- [89] S. Liu, X. Guo, *NPG Asia Mater.* **2012**, *4*, e23.
- [90] Z. Chen, X. Zhang, R. Yang, Z. Zhu, Y. Chen, W. Tan, *Nanoscale* **2011**, *3*, 1949–1956.
- [91] W. Yang, K. R. Ratina, S. P. Ringer, P. Thordarson, J. J. Gooding, F. Braet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2114–2138; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2160–2185.
- [92] S. Kruss, M. P. Landry, E. Vander Ende, B. M. A. Lima, N. F. Reuel, J. Zhang, J. Nelson, B. Mu, A. Hilmer, M. Strano, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 713–724.
- [93] C. B. Jacobs, M. J. Peairs, B. J. Venton, *Anal. Chim. Acta* **2010**, *662*, 105–127.
- [94] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 452–468.
- [95] A. M. Münzer, Z. P. Michael, A. Star, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7448–7453.
- [96] J. M. Schnorr, D. van der Zwaag, J. J. Walish, Y. Weizmann, T. M. Swager, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5285–5291.
- [97] Y. Liu, C.-L. Chen, Y. Zhang, S. R. Sonkusale, M. L. Wang, M. R. Dokmeci, *IEEE Sens. J.* **2013**, *13*, 202–210.
- [98] K. A. Mirica, J. M. Azzarelli, J. G. Weis, J. M. Schnorr, T. M. Swager, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, E3265–E3270.
- [99] K. A. Mirica, J. G. Weis, J. M. Schnorr, B. Esser, T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10740–10745; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10898–10903.
- [100] P. Bondavalli, P. Legagneux, D. Pribat, *Sens. Actuators B* **2009**, *140*, 304–318.
- [101] C. Di Natale, G. Ferri, E. Llobet, *Sens. Actuators B* **2013**, *179*, 32–45.
- [102] D. R. Kauffman, A. Star, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6550–6570; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6652–6673.
- [103] B. K. Duan, J. Zhang, P. W. Bohn, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 2–8.
- [104] B. J. Murray, E. C. Walter, R. M. Penner, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 665–670.
- [105] Z. Liu, P. C. Seanson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4318–4322.
- [106] M. García, L. García-Carmona, A. Escarpa, *Microchim. Acta* **2015**, *182*, 745–752.
- [107] F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, R. M. Penner, *Science* **2001**, *293*, 2227–2231.
- [108] C. M. Hangarter, M. Bangar, A. Mulchandani, N. V. Myung, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3131–3140.
- [109] J. Liang, K. Li, B. Liu, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1377–1394.
- [110] S. Rochat, T. M. Swager, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4488–4502.
- [111] C. L. Zhu, L. B. Liu, Q. Yang, F. T. Lv, S. Wang, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4687–4735.
- [112] P. Lin, F. Yan, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 34–51.
- [113] S. Virji, J. Huang, R. B. Kaner, B. H. Weiller, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 491–496.
- [114] X. B. Yan, Z. J. Han, Y. Yang, B. K. Tay, *Sens. Actuators B* **2007**, *123*, 107–113.
- [115] S. Chen, Y. Li, Y. Li, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5162–5180.
- [116] Y. Zhu, J. Zhang, Y. Zheng, Z. Huang, L. Feng, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 568–574.
- [117] S. V. Fridrikh, J. H. Yu, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 144502.
- [118] C. Huang, B. Dong, N. Lu, B. Yang, L. Gao, L. Tian, D. Qi, Q. Wu, L. Chi, *Small* **2009**, *5*, 583–586.
- [119] F. Zhang, T. Nyberg, O. Inganäs, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1373–1377.
- [120] H. Bai, G. Shi, *Sensors* **2007**, *7*, 267–307.
- [121] S. Ma, Y. Wang, Z. Min, L. Zhong, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 983–990.
- [122] U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, V. M. Mirsky, *Anal. Chim. Acta* **2008**, *614*, 1–26.
- [123] I. Fratoddi, I. Venditti, C. Cametti, M. V. Russo, *Sens. Actuators B* **2015**, *220*, 534–548.
- [124] J. Reemts, J. Parisi, D. Schlettwein, *Thin Solid Films* **2004**, *466*, 320–325.
- [125] V. Saxena, V. Shirodkar, R. Prakash, *Appl. Biochem. Biotechnol. Part A* **2001**, *96*, 63–69.
- [126] M. A. Rahman, M.-S. Won, Y.-B. Shim, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1123–1129.
- [127] E. Vázquez, F. Giacalone, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 58–69.
- [128] M. Heitzmann, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Pereira, B. L. Rivas, G. Royal, E. Saint-Aman, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3082–3087.
- [129] H. Yu, A. E. Pullen, M. G. Büschel, T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3700–3703; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3786–3789.

- [130] C. M. Hangarter, N. Chartuprayoon, S. C. Hernández, Y. Choa, N. V. Myung, *Nano Today* **2013**, *8*, 39–55.
- [131] F. Gu, L. Zhang, X. Yin, L. Tong, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2757–2761.
- [132] A. M. Morales, *Science* **1998**, *279*, 208–211.
- [133] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *293*, 1289–1292.
- [134] L. Xu, Z. Jiang, Q. Qing, L. Mai, Q. Zhang, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 746–751.
- [135] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 149–152.
- [136] J. Hahm, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 51–54.
- [137] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, C. M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 14017–14022.
- [138] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, C. M. Lieber, *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23*, 1294–1301.
- [139] W. U. Wang, C. Chen, K. Lin, Y. Fang, C. M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 3208–3212.
- [140] X. Guo, A. Whalley, J. E. Klare, L. Huang, S. O'Brien, M. Steigerwald, C. Nuckolls, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1119–1122.
- [141] H. Wang, N. B. Muren, D. Ordinario, A. A. Gorodetsky, J. K. Barton, C. Nuckolls, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 62–65.
- [142] X. Guo, A. A. Gorodetsky, J. Hone, J. K. Barton, C. Nuckolls, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 163–167.
- [143] R. He, P. Yang, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 42–46.
- [144] A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. He, Y. Sun, Y. Xia, P. Yang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1229–1233.
- [145] A. T. Bellew, A. P. Bell, E. K. McCarthy, J. A. Fairfield, J. J. Boland, *Nanoscale* **2014**, *6*, 9632–9639.
- [146] J. M. Azzarelli, K. A. Mirica, J. B. Ravnsbæk, T. M. Swager, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 18162–18166.
- [147] W. Lim, J. S. Wright, B. P. Gila, J. L. Johnson, A. Ural, T. Anderson, F. Ren, S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 072109.
- [148] S. Pearton, C. Chang, B. Chu, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2011**, *17*, 1092–1101.
- [149] K. Skucha, Z. Fan, K. Jeon, A. Javey, B. Boser, *Sens. Actuators B* **2010**, *145*, 232–238.
- [150] F. Ren, B. H. Chu, K. H. Chen, C. Y. Chang, V. Chen, S. J. Pearton in *GaN and ZnO-Based Materials and Devices* (Hrsg.: S. Pearton), Springer, Berlin, **2012**, S. 165–207.
- [151] V. Dobrokhotov, D. N. McIlroy, M. G. Norton, A. Abuzir, W. J. Yeh, I. Stevenson, R. Pouy, J. Bochenek, M. Cartwright, L. Wang, et al., *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 104302.
- [152] C. Y. Chang, B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, Y. L. Wang, S. J. Pearton, D. M. Dennis, J. W. Johnson, P. Rajagopal, J. C. Roberts, et al., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 232102.
- [153] F. Ren, S. J. Pearton, B. S. Kang, B. H. Chu in *Biosensors for Health, Environment and Biosecurity* (Hrsg.: P. A. Serra), InTech, Rijeka, **2011**, S. 15–68.
- [154] B. S. Kang, H. T. Wang, F. Ren, S. J. Pearton, T. E. Morey, D. M. Dennis, J. W. Johnson, P. Rajagopal, J. C. Roberts, E. L. Piner, et al., *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 252103.
- [155] C. Li, M. Curreli, H. Lin, B. Lei, F. N. Ishikawa, R. Datar, R. J. Cote, M. E. Thompson, C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12484–12485.
- [156] Y. L. Bunimovich, Y. S. Shin, W.-S. Yeo, M. Amori, G. Kwong, J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16323–16331.
- [157] S. Roy, Z. Gao, *Nano Today* **2009**, *4*, 318–334.
- [158] G. Collins, J. D. Holmes, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11052–11069.
- [159] L. Luo, J. Jie, W. W. Zhang, Z. He, J. Wang, G. Yuan, L. C. M. Wu, S.-T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 193101.
- [160] X. Bi, A. Agarwal, K.-L. Yang, *Biosens. Bioelectron.* **2009**, *24*, 3248–3251.
- [161] M. C. McAlpine, H. D. Agnew, R. D. Rohde, M. Blanco, H. Ahmad, A. D. Stuparu, W. A. Goddard, J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9583–9589.
- [162] G.-J. Zhang, Y. Ning, *Anal. Chim. Acta* **2012**, *749*, 1–15.
- [163] K.-I. Chen, B.-R. Li, Y.-T. Chen, *Nano Today* **2011**, *6*, 131–154.
- [164] E. Stern, J. F. Klemic, D. A. Routenberg, P. N. Wyrembak, D. B. Turner-Evans, A. D. Hamilton, D. A. LaVan, T. M. Fahmy, M. A. Reed, *Nature* **2007**, *445*, 519–522.
- [165] A. Kim, C. S. Ah, H. Y. Yu, J.-H. Yang, I.-B. Baek, C.-G. Ahn, C. W. Park, M. S. Jun, S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 103901.
- [166] G.-J. Zhang, J. H. Chua, R.-E. Chee, A. Agarwal, S. M. Wong, K. D. Buddharaju, N. Balasubramanian, *Biosens. Bioelectron.* **2008**, *23*, 1701–1707.
- [167] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, *Sensors* **2010**, *10*, 2088–2106.
- [168] K.-Y. Dong, J.-K. Choi, I.-S. Hwang, J.-W. Lee, B. H. Kang, D.-J. Ham, J.-H. Lee, B.-K. Ju, *Sens. Actuators B* **2011**, *157*, 154–161.
- [169] X. Y. Xue, Y. J. Chen, Y. G. Liu, S. L. Shi, Y. G. Wang, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 201907.
- [170] J. M. Wu, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 235501.
- [171] Q. Wan, T. H. Wang, *Chem. Commun.* **2005**, 3841–3843.
- [172] N. D. Khoang, D. D. Trung, N. Van Duy, N. D. Hoa, N. Van Hieu, *Sens. Actuators B* **2012**, *174*, 594–601.
- [173] N. Singh, C. Yan, P. S. Lee, *Sens. Actuators B* **2010**, *150*, 19–24.
- [174] D.-J. Yang, I. Kamiyachick, D. Y. Youn, A. Rothschild, I.-D. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 4258–4264.
- [175] J. Flueckiger, F. K. Ko, K. C. Cheung, *Sensors* **2009**, *9*, 9196–9215.
- [176] P. Lv, Z. a. Tang, J. Yu, F. T. Zhang, G. F. Wei, Z. X. Huang, Y. Hu, *Sens. Actuators B* **2008**, *132*, 74–80.
- [177] J. Wang, L. Liu, S.-Y. Cong, J.-Q. Qi, B.-K. Xu, *Sens. Actuators B* **2008**, *134*, 1010–1015.
- [178] M. Mashock, K. Yu, S. Cui, S. Mao, G. Lu, J. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4192–4199.
- [179] P. Zhang, L. Zhang, G. Zhao, F. Feng, *Microchim. Acta* **2012**, *176*, 411–417.
- [180] G. Wang, Y. Wei, W. Zhang, X. Zhang, B. Fang, L. Wang, *Microchim. Acta* **2010**, *168*, 87–92.
- [181] Z. Yan, J. Zhao, L. Qin, F. Mu, P. Wang, X. Feng, *Microchim. Acta* **2013**, *180*, 145–150.
- [182] N. M. Shaalan, T. Yamazaki, T. Kikuta, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *127*, 143–150.
- [183] L. Wang, S. Wang, M. Xu, X. Hu, H. Zhang, Y. Wang, W. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17179–17186.
- [184] I.-S. Hwang, J.-K. Choi, H.-S. Woo, S.-J. Kim, S.-Y. Jung, T.-Y. Seong, I.-D. Kim, J.-H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3140–3145.
- [185] J. Shin, S.-J. Choi, I. Lee, D.-Y. Youn, C. O. Park, J.-H. Lee, H. L. Tuller, I.-D. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2357–2367.
- [186] X. Zou, J. Wang, X. Liu, C. Wang, Y. Jiang, Y. Wang, X. Xiao, J. C. Ho, J. Li, C. Jiang, et al., *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3287–3292.
- [187] X. Liu, P. Lin, X. Yan, Z. Kang, Y. Zhao, Y. Lei, C. Li, H. Du, Y. Zhang, *Sens. Actuators B* **2013**, *176*, 22–27.
- [188] S. Chattopadhyay, A. Ganguly, K.-H. Chen, L.-C. Chen, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2009**, *34*, 224–279.
- [189] Y. Lu, J. Li, J. Han, H.-T. Ng, C. Binder, C. Partridge, M. Meiyappan, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *391*, 344–348.
- [190] M. Penza, G. Cassano, R. Rossi, M. Alvisi, A. Rizzo, M. a. Signore, T. Dikonimos, E. Serra, R. Giorgi, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 173123.
- [191] A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.-C. P. Gabriel, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21014–21020.
- [192] J. K. Abraham, B. Philip, A. Witchurch, V. K. Varadan, C. C. Reddy, *Smart Mater. Struct.* **2004**, *13*, 1045–1049.
- [193] B. Esser, J. M. Schnorr, T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5752–5756; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5851–5855.

- [194] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.
- [195] L. Wei, D. Lu, J. Wang, H. Wei, J. Zhao, H. Geng, Y. Zhang, *Sens. Actuators B* **2014**, *190*, 529–534.
- [196] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, K. J. Cho, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 347–351.
- [197] A. Star, T.-R. Han, V. Joshi, J.-C. P. Gabriel, G. Grüner, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2049–2052.
- [198] F. Wang, H. Gu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5392–5393.
- [199] K. H. An, S. Y. Jeong, H. R. Hwang, Y. H. Lee, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1005–1009.
- [200] K. S. V. Santhanam, R. Sangoi, L. Fuller, *Sens. Actuators B* **2005**, *106*, 766–771.
- [201] Y. Li, H. Wang, X. Cao, M. Yuan, M. Yang, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 015503.
- [202] H. Gu, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4433–4437.
- [203] F. Wang, Y. Yang, T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8394–8396; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8522–8524.
- [204] P. Asuri, S. Karajanagi, *Biotechnol. Bioeng.* **2006**, *95*, 804–811.
- [205] V. Georgakilas, N. Tagmatarchis, D. Pantarotto, A. Bianco, D. B. Mol, U. P. R. Cnrs, *Chem. Commun.* **2002**, 3050–3051.
- [206] H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14518–14524.
- [207] Y. Weizmann, D. M. Chenoweth, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3238–3241.
- [208] T. Zhang, S. Mubeen, E. Bekyarova, B. Y. Yoo, R. C. Haddon, N. V. Myung, M. A. Deshusses, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 165504.
- [209] A. Vlandas, T. Kurkina, A. Ahmad, K. Kern, K. Balasubramanian, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 6090–6097.
- [210] J. Huang, A. L. Ng, Y. Piao, C.-F. Chen, A. A. Green, C.-F. Sun, M. C. Hersam, C. S. Lee, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2306–2312.
- [211] F. Wang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11181–11193.
- [212] D. W. Hatchett, M. Josowicz, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 746–769.
- [213] H. Liu, J. Kameoka, D. a. Czaplewski, H. G. Craighead, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 671–675.
- [214] S. Ji, Y. Li, M. Yang, *Sens. Actuators B* **2008**, *133*, 644–649.
- [215] S. Srivastava, S. S. Sharma, S. Agrawal, S. Kumar, M. Singh, Y. K. Vijay, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 529–534.
- [216] P. Lobotka, P. Kunzo, E. Kovacova, I. Vavra, Z. Krizanov, V. Smatko, J. Stejskal, E. N. Konyushenko, M. Omastova, Z. Spitalsky, et al., *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 4123–4127.
- [217] L. Al-Mashat, K. Shin, K. Kalantar-zadeh, J. D. Plessis, S. H. Han, R. W. Kojima, R. B. Kaner, D. Li, X. Gou, S. J. Ippolito, et al., *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16168–16173.
- [218] Y. Liao, C. Zhang, Y. Zhang, V. Strong, J. Tang, X.-G. Li, K. Kalantar-Zadeh, E. M. V. Hoeck, K. L. Wang, R. B. Kaner, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 954–959.
- [219] Z.-F. Li, F. D. Blum, M. F. Bertino, C.-S. Kim, *Sens. Actuators B* **2012**, *161*, 390–395.
- [220] S. S. Barkade, J. B. Naik, S. H. Sonawane, *Colloids Surf. A* **2011**, *378*, 94–98.
- [221] M. K. Ram, O. Yavuz, M. Aldissi, *Synth. Met.* **2005**, *151*, 77–84.
- [222] K. Ramanathan, M. A. Bangar, M. Yun, W. Chen, N. V. Myung, A. Mulchandani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 496–497.
- [223] J. A. Arter, D. K. Taggart, T. M. McIntire, R. M. Penner, G. A. Weiss, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4858–4862.
- [224] A. Killard in *Nanostructured Conductive Polymers* (Hrsg.: A. Eftekhari), Wiley, Chichester, **2010**, S. 563–598.
- [225] T. Itoh, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, M. Nishibori, *Sens. Actuators B* **2008**, *128*, 512–520.
- [226] G. Ćirić-Marjanović, *Synth. Met.* **2013**, *170*, 31–56.
- [227] B. Ding, M. Wang, J. Yu, G. Sun, *Sensors* **2009**, *9*, 1609–1624.
- [228] E. Park, O. S. Kwon, S. J. Park, J. S. Lee, S. You, J. Jang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1521–1526.
- [229] M. D. Shirsat, M. a. Bangar, M. a. Deshusses, N. V. Myung, A. Mulchandani, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 083502.
- [230] A. Mulchandani, N. V. Myung, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2011**, *22*, 502–508.
- [231] C. L. Aravinda, S. Cosnier, W. Chen, N. V. Myung, A. Mulchandani, *Biosens. Bioelectron.* **2009**, *24*, 1451–1455.
- [232] H. Yoon, J.-H. Kim, N. Lee, B.-G. Kim, J. Jang, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 634–641.
- [233] M. A. Bangar, D. J. Shirale, W. Chen, N. V. Myung, A. Mulchandani, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 2168–2175.
- [234] D. J. Shirale, M. A. Bangar, M. Park, M. V. Yates, W. Chen, N. V. Myung, A. Mulchandani, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 9030–9035.
- [235] C. García-Aljaro, M. A. Bangar, E. Baldrich, F. J. Muñoz, A. Mulchandani, *Biosens. Bioelectron.* **2010**, *25*, 2309–2312.
- [236] S. B. Tolani, M. Craig, R. K. DeLong, K. Ghosh, A. K. Wane-kaya, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *393*, 1225–1231.
- [237] O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9864–9865; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10048–10049.
- [238] J. A. Mann, W. R. Dichtel, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7193–7199.
- [239] J. G. Hildebrand, G. M. Shepherd, *Annu. Rev. Neurosci.* **1997**, *20*, 595–631.
- [240] W. R. Small, M. in het Panhuis, *Small* **2007**, *3*, 1500–1503.
- [241] R. A. Potyrailo, N. Nagraj, Z. Tang, F. J. Mondello, C. Surman, W. Morris, *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 8535–8543.
- [242] S. Xu, B. J. Hansen, Z. L. Wang, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 93.
- [243] Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 280–285.
- [244] Y. Jie, N. Wang, X. Cao, Y. Xu, T. Li, X. Zhang, Z. L. Wang, *ACS Nano* **2015**, *9*, 8376–8383.
- [245] Z. L. Wang, J. Chen, L. Lin, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2250–2282.
- [246] R. Bogue, *Sens. Rev.* **2009**, *29*, 194–199.
- [247] J. S. Ho, A. J. Yeh, E. Neofytou, S. Kim, Y. Tanabe, B. Patlolla, R. E. Beygui, A. S. Y. Poon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 7974–7979.
- [248] S. Xu, Y. Zhang, L. Jia, K. E. Mathewson, K.-I. Jang, J. Kim, H. Fu, X. Huang, P. Chava, R. Wang, et al., *Science* **2014**, *344*, 70–74.
- [249] Y.-Z. Long, M. Yu, B. Sun, C.-Z. Gu, Z. Fan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4560–4580.
- [250] M. S. Mannoor, H. Tao, J. D. Clayton, A. Sengupta, D. L. Kaplan, R. R. Naik, N. Verma, F. G. Omenetto, M. C. McAlpine, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 763.
- [251] R. A. Potyrailo, M. Larsen, O. Riccobono, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10360–10364; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10550–10554.

Eingegangen am 10. Juni 2015

Online veröffentlicht am 11. Dezember 2015

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg