

Nanopartikel

DOI: 10.1002/ange.200502731

Thermosensitive Kern-Schale-Partikel als Träger für Ag-Nanopartikel: Steuerung der katalytischen Aktivität mithilfe des Phasenübergangs im Netzwerk**

Yan Lu, Yu Mei, Markus Drechsler und
Matthias Ballauff*

Metallische Nanopartikel haben Eigenschaften, die sich deutlich von den Bulkeigenschaften der jeweiligen Metalle unterscheiden.^[1–4] Derartige Partikel sind wegen ihres großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses ideale Kandidaten für Anwendungen in der Katalyse.^[5–9] Ein Hindernis ist allerdings ihre Neigung zur Aggregation. Ihre Stabilisierung gelingt durch Einbettung in geeignete Trägersysteme; so wird seit einiger Zeit eine Vielzahl möglicher Trägersysteme diskutiert, darunter Polymere,^[10–14] Dendrimere,^[15,16] Mikrogele^[17,18] oder andere Kolloide.^[19,20] In allen bisher untersuchten Systemen fungierte das Trägersystem ausschließlich als Träger der Nanopartikel und zierte stets nur auf die Erhaltung der Kolloidstabilität. Die entsprechenden Dendrimere oder Mikrogele können als „Nanoreaktoren“ aufgefasst werden, in denen die Partikel immobilisiert werden und dadurch leichter zu handhaben sind.

Hier präsentieren wir erstmals ein System, das die Steuerung der katalytischen Aktivität von Nanopartikeln durch einen Phasenübergang im Trägersystem ermöglicht. Abbildung 1 zeigt das Prinzip dieser Steuerung. Metallische Nanopartikel werden in einem polymeren Netzwerk eingebettet, das an ein kolloidal gelöstes Kernpartikel angeheftet wurde. In allen hier vorgestellten Untersuchungen wurden Kernpartikel aus Polystyrol (PS) verwendet, während das Netzwerk aus Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPA) bestand, das mithilfe von *N,N'*-Methylenbisacrylamid (BIS) vernetzt wurde. Die Partikel sind in Wasser suspendiert, in dem das PNIPA-Netzwerk bei Raumtemperatur aufquillt. Dieses PNIPA-Netzwerk hat bei ca. 30 °C einen Phasenübergang, in dessen Folge das Netzwerk stark schrumpft. Vorangegangene Experimente^[21] haben gezeigt, dass dieser Übergang voll-

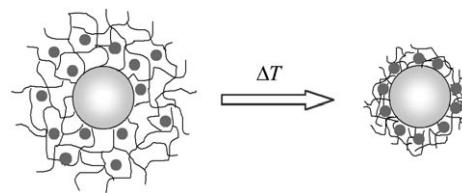


Abbildung 1. PS-PNIPA-Ag-Kern-Schale-Partikel, in deren thermosensitiver Schale Ag-Nanopartikel eingebettet sind. Die Partikel sind in Wasser suspendiert, das zur Quellung der thermosensitiven Schale führt, die an das Kernpartikel angebracht ist. In diesem Zustand können alle Reaktionspartner frei durch das Netzwerk diffundieren. Bei höheren Temperaturen ($T > 30^\circ\text{C}$) schrumpft das Netzwerk dagegen, und die katalytische Aktivität der Partikel ist deutlich reduziert.

kommen reversibel ist und beliebig oft wiederholt werden kann, ohne dass dabei die Trägerpartikel sich abbauen oder koagulieren.

Metallische Nanopartikel, die in ein solches Netzwerk eingebettet werden, sind bei niedriger Temperatur also vollkommen zugänglich für Reaktionspartner. Oberhalb des Phasenübergangs schrumpft das Netzwerk jedoch stark, was die Diffusion der Reaktanten im Netzwerk deutlich behindern sollte. Als Folge davon sollte die Geschwindigkeit von Reaktionen, die durch die Nanopartikel katalysiert werden, deutlich herabgesetzt werden. Dies bedeutet, dass sich das Netzwerk als „Nanoreaktor“ verwenden lassen sollte, der sich in gewissem Umfang öffnen und schließen lässt.

Wir zeigen hier, dass sich thermosensitive Kern-Schale-Partikel in der Tat als steuerbare Nanoreaktoren einsetzen lassen. Die Aktivität der katalytisch aktiven Partikel kann abhängig von der Temperatur innerhalb eines weiten Bereichs verändert werden. Als Modellreaktion verwenden wir die Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mithilfe von Natriumborhydrid. Diese Reaktion ist bereits mehrfach zur Überprüfung der katalytischen Aktivität von Nanopartikeln genutzt worden, und die hier erhaltenen Ergebnisse können so direkt mit Literaturdaten verglichen werden.^[8,22]

Die Trägerpartikel, die aus einem PS-Kern und einer PNIPA-Schale bestehen, wurden nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift hergestellt.^[23,24] Abbildung 2 zeigt schematisch die Herstellung der Ag-Nanopartikel im Netzwerk der Trägerpartikel. Dazu werden die Trägerpartikel zunächst in einer 0.1 M Lösung von AgNO_3 suspendiert. Die Reduktion erfolgt anschließend durch Zugabe einer wässrigen

[*] Dr. Y. Lu, Y. Mei, Prof. Dr. M. Ballauff

Physikalische Chemie I
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)
Fax: (+49) 921-55-2780
E-mail: matthias.ballauff@uni-bayreuth.de

Dr. M. Drechsler
Makromolekulare Chemie II
Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 481), der Universität Bayreuth, der BASF, und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

gen Lösung von NaBH_4 . Zum Abschluss werden die Nanopartikel durch Ultrafiltration gegen reines Wasser gereinigt.

In Abbildung 3 ist eine Cryo-Transmissionselektronenmikroskopie(cryo-TEM)-Aufnahme der resultierenden Partikel zu sehen^[25] (zusätzliche Aufnahmen finden sich in den

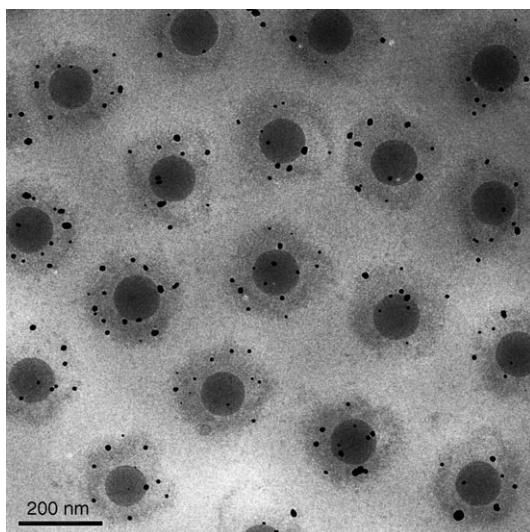


Abbildung 3. Cryo-TEM-Aufnahme der in die Trägerpartikel eingebetteten Ag-Nanopartikel.

Hintergrundinformationen.) Die Bildung der Ag-Nanopartikel wird zudem an der gelben Farbe der Suspension nach der Reduktion ersichtlich, zurückzuführen auf ein Maximum bei 410 nm im UV/Vis-Spektrum (siehe Hintergrundinformationen). Es werden Ag-Nanopartikel mit einem Durchmesser von (8.5 ± 1.5) nm erzeugt (Abbildung 3). Thermogravimetrische Untersuchungen ergaben, dass der Gewichtsanteil der Ag-Nanopartikel 10.4 Gew.-% beträgt. Zusätzlich belegen die Cryo-TEM-Aufnahmen, dass alle Partikel im Netzwerk immobilisiert wurden und sich keine Partikel außerhalb befinden. Dies deutet auf eine starke Lokalisation der Ag^+ -Ionen im Netzwerk hin, die wahrscheinlich von der Komplexierung durch die Stickstoffatome des PNIPA-Netzwerkes hervorgerufen wird. Einen entsprechenden Hinweis geben Untersuchungen der Partikel mithilfe der dynamischen Lichtstreuung (siehe Hintergrundinformationen), nach denen die Partikel bei Zugabe der AgNO_3 -Lösung etwas schrumpfen. Aus Abbildung 3 ist also ersichtlich, dass die Nanopartikel im Inneren des PNIPA-Netzwerks immobilisiert wurden, das sich auf der Oberfläche der Kernpartikel befindet. Die entstehenden Partikel sollten dementsprechend stabil sein, und während der Reaktion sollte kein Verlust an Ag-Nanopartikeln auftreten.

Untersuchungen der Kompositpartikel mithilfe der dynamischen Lichtstreuung bei verschiedenen Temperaturen belegen, dass die Thermosensitivität des PNIPA-Netzwerkes durch die Ag-Nanopartikel nicht gestört wird. Abbildung 4 zeigt dies in Form einer Auftragung der hydrodynamischen Radien der Trägerpartikel (Quadrate) und der Kompositpartikel aus Trägern und Ag-Nanopartikeln (Kreise). Beide Datensätze stimmen fast genau überein und zeigen, dass der

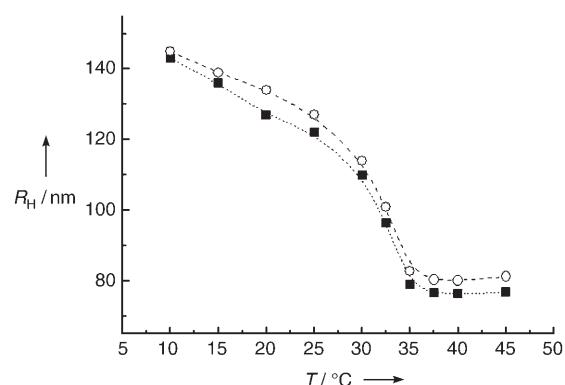


Abbildung 4. Hydrodynamische Radien der PS-PNIPA-Ag-Partikel in Abhängigkeit von der Temperatur. ■: Radien der Trägerpartikel, ○: Radien der PS-PNIPA-Ag-Partikel.

Phasenübergang in beiden Fällen bei 32 °C stattfindet. Dies ist sehr gut mit vorangegangenen Untersuchungen in Einklang.^[21,23]

Nur kleine Mengen der PS-PNIPA-Ag-Partikel sind notwendig, um die Reduktion von 4-Nitrophenol mit NaBH_4 zu katalysieren (ca. 6 mg L⁻¹). Daher kann die Adsorption der Partikel bei der photometrischen Untersuchung der Reduktion vernachlässigt werden. In Abbildung 5 sind die resultie-

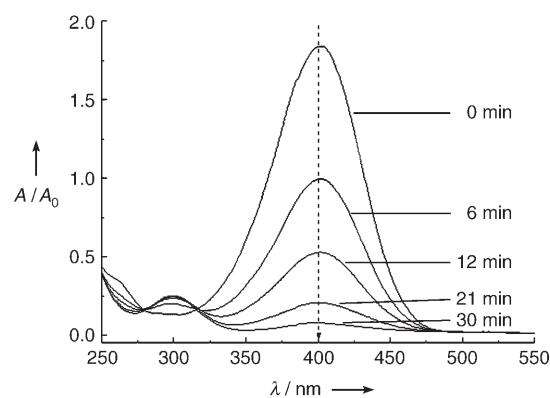


Abbildung 5. Reduktion von 4-Nitrophenol mit NaBH_4 : UV/Vis-Spektren von Lösungen von 4-Nitrophenol, gemessen nach den im Graph angegebenen Reduktionszeiten *t*.

renden UV/Vis-Spektren dargestellt, die zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommen wurden. Der Reaktionsumsatz kann direkt aus diesen Kurven abgelesen werden, da das Verhältnis der Konzentration c_t von 4-Nitrophenol zur Zeit t zum Wert c_0 bei $t = 0$ aus dem Verhältnis der entsprechenden Absorbanzen A/A_0 folgt.

Da die Konzentration von Borhydrid deutlich höher als die von 4-Nitrophenol ist, sollte die Reaktion 1. Ordnung bezüglich dieses Reaktanten sein. Dies ist in einem Temperaturbereich von 10 bis 40 °C in der Tat der Fall (Abbildung 6). Es wird in allen Fällen ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln(c_t/c_0)$ und der Zeit t erhalten, wenn der Umsatz nicht zu hoch ist. Abweichungen von diesem Verhalten treten

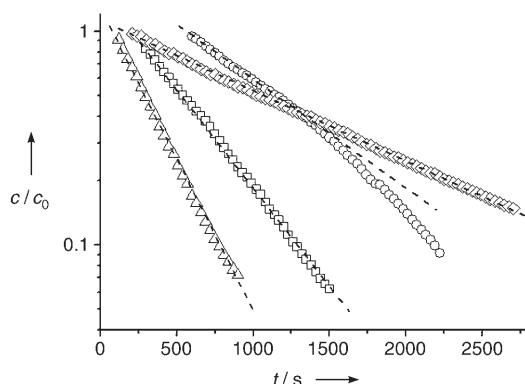


Abbildung 6. Einfluss der Temperatur auf die kinetische Konstante k in Gegenwart von PS-PNIPA-Ag-Partikeln. Die Konzentrationen der Reaktanten sind: [4-Nitrophenol] = 0.1 mmol L⁻¹, [NaBH₄] = 10 mmol L⁻¹, [PS-NIPA-Ag] = 6.3 × 10⁻³ g L⁻¹. ○: 283 K; □: 293 K; △: 305.5 K; ▲: 313 K.

nur bei niedrigen Temperaturen und hohen Umsätzen auf. Für die hier zu führende Diskussion reichen jedoch die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion. In allen Fällen ergibt sich aus der Extrapolation dieser Kurven zu verschwindender Konzentration eine Induktionsperiode t_0 (siehe Abbildung 6). Der gleiche Befund wurde bei Untersuchungen der Katalyse dieser Reaktion durch andere Metallnanopartikel erhalten.^[8]

Beim Betrachten der resultierenden Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ (Abbildung 7) stellt sich heraus, dass die Konstante k nicht den zu erwartenden Temperaturverlauf

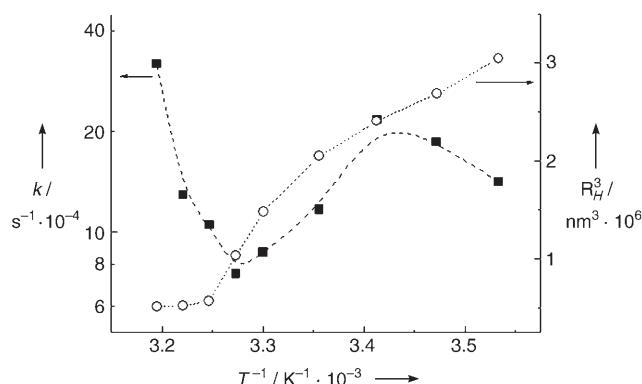


Abbildung 7. Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k . ■: Daten, die in Gegenwart der PS-NIPA-Ag-Partikel bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden; ○: Volumenänderung der Partikel mit der Temperatur.

aufweist: Anstelle eines linearen Zusammenhangs zwischen $\ln k$ und T^{-1} zeigt sich ein nichtmonotoner Verhalten, das sich in drei Bereiche einteilen lässt: Ist die Temperatur relativ klein, so ist das PNIPA-Netzwerk in Wasser vollkommen gequollen. In diesem Fall sind die im Netzwerk eingebetteten Ag-Nanopartikel für die Reaktanten voll zugänglich, und die Reaktion wird katalysiert. In diesem Bereich weist die Geschwindigkeitskonstante k die normale Arrhenius-Abhängigkeit von der Temperatur auf. Ab einer Temperatur über 25 °C schrumpft das Netzwerk bei weiterer Temperaturerhö-

hung. Dieses Schrumpfen durch den Ausschluss von Wasser muss dann zu einer verlangsamten Diffusion der Reaktanten durch das Netzwerk führen. Daraus muss sich wiederum eine niedrigere Geschwindigkeit für die Reaktion ergeben, die durch die eingebetteten Nanopartikel katalysiert wird. Offenkundig wird nun der Anstieg von k durch die Erhöhung der Temperatur durch diese Diffusionsbarriere überkompensiert, und die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ihr Minimum bei der Übergangstemperatur. Abbildung 7 bestätigt dies in einer Auftragung der dritten Potenz des hydrodynamischen Radius R_H (siehe Abbildung 4) als Funktion von $1/T$. R_H^3 ist umgekehrt proportional zur Dichte des Netzwerks, die mit der Temperatur deutlich zunimmt, was wiederum die Diffusion im Netzwerk hemmt. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung verändert sich das Netzwerk nicht mehr, und nun wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der starken Zunahme von k mit steigendem T bestimmt, d.h., sie muss in diesem Bereich wieder zunehmen.

Das thermosensitive PNIPA-Netzwerk kann als „Nano-reaktor“ verwendet werden, der sich in gewissem Umfang öffnen und schließen lässt. Wie Abbildung 7 zeigt, kann die katalytische Aktivität der Ag-Nanopartikel über die Temperatur in nicht monotoner Weise über einen weiten Bereich eingestellt werden.

Experimentelles

N-Isopropylacrylamid (NIPA; Aldrich), *N,N'*-Methylenbisacrylamid (BIS; Fluka), Natriumdodecylsulfat (SDS; Fluka) und Kaliumperoxodisulfat (KPS; Fluka) wurden eingesetzt wie erhalten. Styrol (BASF) wurde durch Behandlung mit Al₂O₃ destabilisiert. Silbernitrat (Aldrich), 4-Nitrophenol (Aldrich) und Natriumborhydrid (Aldrich) wurden eingesetzt wie erhalten. Wasser wurde durch Umkehrsmose (MilliRO; Millipore) und nachfolgenden Ionenaustausch gereinigt.

Die Kern-Schale-PS-NIPA-Partikel wurden hergestellt und charakterisiert wie in Lit. [20,22] beschrieben. Der PS-Kernlatex wurde dabei durch konventionelle Emulsionspolymerisation hergestellt, wobei Styrol (253.2 g) und NIPA (13.75 g) als Monomere eingesetzt wurden. Als Seife wurde SDS (2.34 g in 925 g Wasser) und als Initiator KPS (0.50 g in 20 g Wasser) verwendet. Die Polymerisation wurde bei 80 °C über 8 h durchgeführt. Die Reinigung des Latex erfolgte durch Ultrafiltration gegen die zehnfache Wassermenge.

Das Kern-Schale-System wurde durch Saat-Emulsionspolymerisation hergestellt. Dabei wurde der PS-Kernlatex (347.67 g) mit 500 g Wasser zusammen mit 40.07 g NIPA und 1.37 g BIS eingesetzt. Diese Mischung wurde unter Rühren auf 80 °C erhitzt und die Reaktion durch Zugabe von 0.40 g KPS, gelöst in 15 g Wasser, gestartet. Die Reaktionsdauer betrug 4.5 h. Der erhaltene Latex wurde durch Ultrafiltration gegen Reinstwasser gereinigt, wobei eine Cellulosemembran (Cellulosenitrat mit 100 nm Porenweite; Schleicher & Schuell) zum Einsatz kam.

Die Herstellung der Kompositpartikel erfolgte durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Suspension von PS-NIPA-Partikeln und anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid. In einem typischen Experiment wurden 0.575 mL einer AgNO₃-Lösung (0.1 M) zu einem PS-NIPA-Latex (2 g PS-NIPA-Latex, verdünnt mit 98 g Wasser) gegeben, und die Mischung wurde 30 min unter Stickstoff gerührt. Danach wurde schnell mit Natriumborhydrid (0.043 g in 5 g Wasser) versetzt und die Lösung bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Anschließend wurden die Ag-Kompositpartikel durch Ultrafiltration gegen Reinstwasser gereinigt (Membran: Cellulosenitrat mit 100 nm Porenweite; Schleicher & Schuell).

Katalytische Reduktion von 4-Nitrophenol: 0.05 mL einer Lösung von Natriumborhydrid (10 mmol L^{-1}) wurden zu 2.95 mL einer Lösung von 4-Nitrophenol (0.1 mmol L^{-1}) gegeben. Die Reduktion wurde durch Zugabe einer definierten Menge der Ag-PS-PNIPA-Partikel gestartet ($6.3 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$). Der Verlauf der Reaktion wurde sofort UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Die Kinetik der Reduktion ließ sich durch die Änderung der Absorbanz bei 400 nm mit der Zeit verfolgen. Dazu wurden alle 1.5 min Spektren im Bereich von 250–550 nm aufgenommen.

Proben für die Cryo-TEM wurden durch rasches Einfrieren von dünnen Flüssigkeitsfilmen auf einem TEM-Kupfernetz (600 mesh, Science Services, München) in flüssigem Ethan hergestellt. Diese Proben wurden auf einen entsprechenden Probenhalter (CT3500, Gatan, München) übertragen und mithilfe eines Zeiss-EM922-EFTEM-Mikroskops (Zeiss NTS GmbH) untersucht. Alle Untersuchungen wurde bei ca. 90 K durchgeführt. Das Elektronenmikroskop wurde dabei mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben. Alle Bilder wurden mit einem CCD-Kamerasystem (UltraScan 1000, Gatan) aufgenommen und mit einem digital imaging processing system (Digital Micrograph 3.9 für GMS 1.4, Gatan) bearbeitet.^[25] Dynamische Lichtstreuung wurde mit einem Peters-ALV-4000-Goniometer bei einem Winkel von 90° gemessen. Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Lambda-25-Spektrometer (Perkin Elmer) aufgenommen.

Eingegangen am 3. August 2005
Online veröffentlicht am 19. Dezember 2005

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Nanopartikel · Nanoreaktoren · Thermochemie

- [1] F. Frederix, J. M. Friedt, K. H. Choi, W. Laureyn, A. Campitelli, D. Mondelaers, G. Maes, G. Borghs, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 6894–6900.
- [2] M. Brust, C. J. Kiely, *Colloids Surf. A* **2002**, *202*, 175–186.
- [3] C. H. Ho, J. Tobis, C. Sprich, R. Thomann, J. C. Tiller, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 957–961.
- [4] H. R. Moon, J. H. Kim, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1287–1291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1261–1265.
- [5] C. T. Campbell, S. C. Parker, D. E. Starr, *Science* **2002**, *298*, 811–814.
- [6] A. B. R. Mayer, J. E. Mark, S. H. Hausner, *Angew. Makromol. Chem.* **1998**, *259*, 45–53.
- [7] M. Zhao, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 375–377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 364–366.
- [8] a) N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, *Colloids Surf. A* **2002**, *196*, 247–257; b) S. Praharaj, S. Nath, S. K. Ghosh, S. Kundu, T. Pal, *Langmuir* **2004**, *20*, 9889–9892.
- [9] C. Shi, M. Cheng, Z. Qu, X. Bao, *Appl. Catal. B* **2004**, *51*, 171–181.
- [10] a) C. W. Chen, M. Q. Chen, T. Serizawa, M. Akashi, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1122–1126; b) C. W. Chen, T. Serizawa, M. Akashi, *Langmuir* **1999**, *15*, 7998–8006; c) Q. Sun, Y. Deng, *Langmuir* **2005**, *21*, 5812–5816.
- [11] a) G. Carotenuto, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 344–351; b) G. Carotenuto, G. P. Pepe, L. Nicolais, *Eur. Phys. J. B* **2000**, *16*, 11–17.
- [12] K. P. Velikov, G. E. Zegers, A. Blaaderen, *Langmuir* **2003**, *19*, 1384–1389.
- [13] J. W. Jim, J. Lee, J. H. Ryu, J. S. Lee, S. J. Kim, S. H. Han, I. S. Chang, H. H. Kang, K. D. Suh, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 2551–2557.
- [14] O. Siiman, A. Burshteyn, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9795–9810.
- [15] Z. Liu, X. Wang, H. Wu, C. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *287*, 604–611.

- [16] a) K. Esumi, A. Suzuki, A. Yamohira, K. Torigoe, *Langmuir* **2000**, *16*, 2604–2608; b) T. Endo, T. Yoshimura, K. Esumi, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 602–609; c) K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, *Langmuir* **2004**, *20*, 237–243.
- [17] a) A. Pich, S. Bhattacharya, Y. Lu, V. Boyko, H.-J. Adler, *Langmuir* **2004**, *20*, 10706–10711; b) A. Pich, J. Hain, Y. Lu, V. Boyko, Y. Prots, H.-J. Adler, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6610–6619.
- [18] a) A. Biffis, N. Orlandi, B. Corain, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1551–1555; b) A. Biffis, E. Sperotto, *Langmuir* **2003**, *19*, 9548–9550.
- [19] G. Sharma, M. Ballauff, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 547–552.
- [20] a) A. A. Antipov, G. B. Sukhorukov, Y. A. Fedutik, J. Hartmann, M. Giersig, H. Moehwald, *Langmuir* **2002**, *18*, 6687–6693; b) D. G. Shchukin, I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 1101–1103.
- [21] a) N. Dingenaerts, Ch. Norhausen, M. Ballauff, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8912–8917; b) J.-H. Kim, M. Ballauff, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 1210–1214; c) M. Ballauff, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 220–234.
- [22] T. Vincent, E. Guibal, *Langmuir* **2003**, *19*, 8475–8483.
- [23] a) N. Dingenaerts, M. Ballauff, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 178–183; b) N. Dingenaerts, Ch. Norhausen, M. Ballauff, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8912–8917; c) S. Seelenmeyer, I. Deike, N. Dingenaerts, S. Rosenfeldt, Ch. Norhausen, M. Ballauff, T. Narayanan, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 574–576; d) N. Dingenaerts, S. Seelenmeyer, I. Deike, S. Rosenfeldt, M. Ballauff, P. Lindner, T. Narayanan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1169–1174; e) S. Seelenmeyer, I. Deike, S. Rosenfeldt, Ch. Norhausen, M. Ballauff, T. Narayanan, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10471–10478; f) I. Deike, M. Ballauff, N. Willenbacher, A. Weiss, *J. Rheol.* **2001**, *45*, 709–720.
- [24] a) D. Duracher, F. Sauzedde, A. Elaissari, A. Perrin, C. Pichot, *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 219–231; b) D. Duracher, F. Sauzedde, A. Elaissari, C. Pichot, L. Nabzar, *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 920–929; c) K. Kratz, T. Hellweg, W. Eimer, *Colloids Surf. A* **2000**, *170*, 137–149; d) T. Hellweg, C. D. Dewhurst, E. Bruckner, K. Kratz, W. Eimer, *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278*, 972–978.
- [25] A. Wittemann, M. Drechsler, Y. Talmon, M. Ballauff, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9688–9689.