

Bioelektrochemie

DOI: 10.1002/ange.200503292

Kontrollierte Mesostrukturierung und Biofunktionalisierung von Gold zur Erhöhung der Elektroaktivität***Rafael Szamocki, Stephane Reculosa, Serge Ravaine, Phil N. Bartlett, Alexander Kuhn und Rolf Hempelmann**

Redoxreaktionen spielen in der Biochemie eine wichtige Rolle und werden häufig durch Dehydrogenasen und Oxidoreduktasen katalysiert.^[1] Dies gilt nicht nur für phy-

siologische Reaktionen unter biologischen Bedingungen oder in der Biotechnologie, sondern auch beim Nachweis biochemischer Spezies durch Umwandlung in ein elektrisches Signal in einem Biosensor oder bei der Erzeugung von elektrischem Strom in einer Biobrennstoffzelle.^[2–5]

Während in der „anorganischen“ Elektrochemie die verwendeten Elektrokatalysatoren (z. B. Pt-Nanopartikel für Brennstoffzellen) Elektronenleiter sind und selbst als Elektroden fungieren, sind die Katalysatoren der Biochemie – redoxaktive Enzyme – nichtleitend. Deshalb benötigt man im Allgemeinen für den Elektronentransfer zwischen dem aktiven Zentrum des Enzyms und der Elektrode einen Cofaktor und einen Mediator.^[1]

Um einen genügend hohen elektrochemischen Umsatz zu erreichen, muss die Elektrodenoberfläche durch Aufrauen oder Verwendung poröser Materialien künstlich vergrößert werden. In letzterem Fall ist es wichtig, die innere Oberfläche genau einstellen zu können. Besonders gut lassen sich Porengröße und räumliche Anordnung der Poren steuern, wenn man kolloidale Kristalle aus monodispersen SiO_2 ^[6] oder Polymerteilchen^[7–9] als Endotemplate für die nachfolgende Elektroabscheidung verwendet. Diese Technik wurde schon häufig beschrieben, und die verwendeten Template wurden u. a. durch kontrolliertes Eintrocknen, Sedimentation, konvektive Selbstorganisation oder durch Bildung geordneter Hydrogele hergestellt.^[9–17] Mit diesen Methoden ist es jedoch sehr schwierig, Oberflächen mit einer exakt definierten Zahl an Porenschichten zu erhalten (speziell bei Dickfilmen) und die Öffnung der obersten Porenschicht zu steuern.

Wir berichten hier über die Anwendung der Langmuir-Blodgett (LB)-Technik zur Herstellung von kolloidalen Kristallen mit bis zu 50 Schichten als Template zur Synthese von makroporösen metallischen Materialien. Diese Methode bietet zwei Vorteile: eine perfekte Kontrolle der Ordnung in z-Richtung und, im Unterschied zu anderen Methoden, keine Rissbildung in der Templatstruktur, was ein homogenes Wachstum des Metalls durch das Templat ermöglicht. Als Folge der erhöhten Ordnung konnten wir – über die regulären Stromoszillationen während der Elektroabscheidung – die Dicke des makroporösen Materials steuern. Die innere Oberfläche der makroporösen Elektroden vergrößert sich linear mit der Zahl der Porenschichten, und die gesamte innere Oberfläche kann mit einer bioelektrokatalytischen Reaktionskette beschichtet werden.

Als Substrat für die makroporösen Elektroden verwendeten wir goldbeschichtete Glasplättchen, die wir, um eine hydrophilere Oberfläche zu erhalten, zunächst mit Cysteamin modifizierten. Die kolloidalen Kristalle wurden schichtweise durch das LB-Verfahren aufgebaut (Abbildung 1 a).^[18–22] Um eine definierte Fläche für die Elektroabscheidung zu erhalten, wurde das sich auf den Elektroden befindliche Templat mit einem dünnen Lackfilm beschichtet, wobei ein quadratisches Fenster von 6×6 mm freigelassen wurde. Die templatbedeckten Elektroden wurden danach vorsichtig in die Goldelektrolytlösung getaucht. Nach einer Wartezeit von 10 min (um dem Goldelektrolyten zu ermöglichen, in das Templat hinein zu diffundieren) wurde die Elektroabscheidung bei einem Potential von -0.66 V gegen Ag/AgCl durchgeführt.

[*] R. Szamocki, Prof. R. Hempelmann
Physikalische Chemie
Universität des Saarlandes
66123 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 681-302-4759
E-mail: hempelmann@mx.uni-saarland.de

R. Szamocki, Prof. A. Kuhn
Laboratoire d'Analyse Chimique par Reconnaissance Moléculaire
ENSCP, Université Bordeaux 1
33607 Pessac (Frankreich)

S. Reculosa, Prof. S. Ravaine
Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS
33600 Pessac (Frankreich)

Prof. P. N. Bartlett
Department of Chemistry
University of Southampton
Southampton, SO17 1BJ (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des SFB 277 durch die DFG und den DAAD unterstützt. Die Autoren danken dem französischen Forschungsministerium für ein Cotutelle-Stipendium sowie dem französisch-englischen Alliance-Programm für finanzielle Unterstützung. Gedankt sei ebenfalls Prof. Frank Mücklich und Alexandra Velichko von der Universität des Saarlandes für die Ionenstrahl-schnitte und die zugehörigen REM-Aufnahmen. A.K. und S.R. bedanken sich beim CNRS für die Unterstützung im Rahmen des „Programme Matériaux“.



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

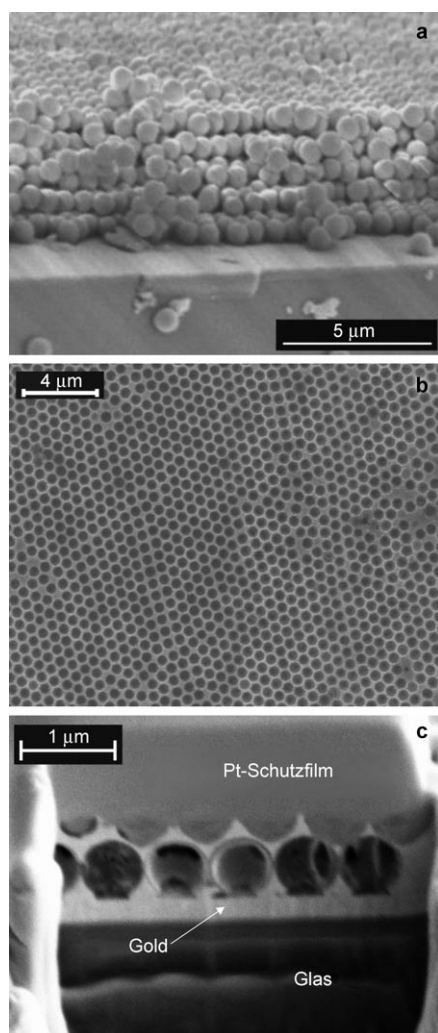


Abbildung 1. a) Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahme der Bruchkante eines fünf Schichten dicken, durch das LB-Verfahren hergestellten kolloidalen Kristalls aus 680 nm großen SiO_2 -Teilchen. b) Aufsicht einer makroporösen Goldprobe, $1/2$ Hohlkugelschicht, $d=680$ nm. c) Schnittbild einer makroporösen Goldprobe, $1\frac{1}{2}$ Hohlkugelschichten, $d=680$ nm. Die Probe wurde nach Bedecken mit einer Pt-Schutzschicht mit einem Ionenstrahl geschnitten.

Während der Abscheidung des Goldes durch das Templat waren zeitliche Oszillationen des Reduktionsstromes zu beobachten (Abbildung 2), die es uns ermöglichten, die Dicke des makroporösen Goldes mit einer Genauigkeit von etwa 10 nm einzustellen. Die Oszillationen können mit einer periodischen Veränderung der aktiven Elektrodenoberfläche während des Wachstums im Templat erklärt werden. Zu Beginn der Abscheidung berührt jede SiO_2 -Kugel der ersten Schicht die Elektrodenoberfläche in nur einem Punkt, weshalb sowohl Elektrodenoberfläche als auch Abscheidungsstrom maximal sind. Wächst das Gold in das Templat hinein, so verkleinert sich die aktive Elektrodenoberfläche kontinuierlich und durchläuft ein Minimum, wenn das Metall die Mitte der ersten Kugelschicht erreicht, da sich die Kugeln auf dieser Höhe gegenseitig berühren. Die aktive Elektrodenoberfläche und dementsprechend der Strom steigen nach

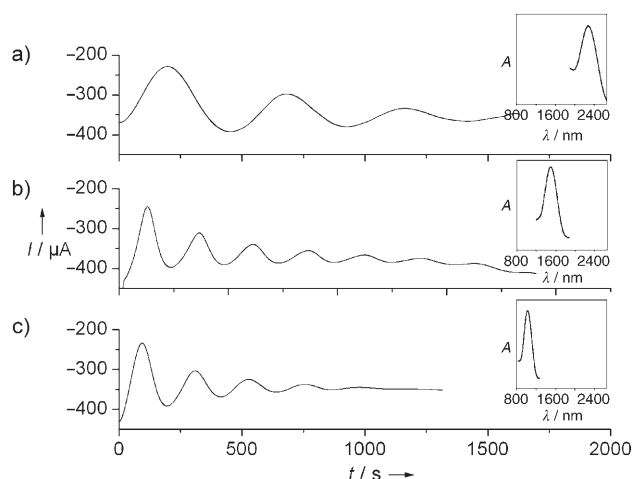


Abbildung 2. Strom-Zeit-Kurven der Elektroabscheidung von makroporösem Gold. a) $3\frac{1}{2}$ Hohlkugelschichten, $d=1100$ nm; Einschub: Bragg-Diffraktionspeak eines Kristalls aus fünf Schichten SiO_2 -Teilchen mit $d=1100$ nm. b) $7\frac{1}{2}$ Hohlkugelschichten, $d=680$ nm; Einschub: Bragg-Diffraktionspeak eines Kristalls aus fünf Schichten SiO_2 -Teilchen mit $d=680$ nm. c) $5\frac{1}{2}$ Hohlkugelschichten, $d=460$ nm; Einschub: Bragg-Diffraktionspeak eines Kristalls aus fünf Schichten SiO_2 -Teilchen mit $d=460$ nm.

Überschreiten dieses Punktes wieder an. Solche Oszillationen sind schon vorher bei der Ni-Abscheidung durch Opal-ähnliche Strukturen beobachtet worden,^[23] waren in diesem Fall aber weit weniger ausgeprägt, da vermutlich die Ordnung in diesen Templaten geringer war. In unserem Fall erreichen die Oszillationen eine sehr hohe Amplitude, wodurch es auf einfache und reproduzierbare Weise gelingt, die Dicke der abgeschiedenen Metallschicht zu steuern. Nach der Elektroabscheidung wird das Templat durch Behandlung mit 5 % HF innerhalb von 3 min entfernt, und man erhält eine hoch geordnete poröse Struktur (Abbildung 1 b).

In Abbildung 1 c ist die Seitenansicht einer makroporösen Goldelektrode gezeigt, wobei die Abscheidung im 2. Minimum des Abscheidungsstromes gestoppt wurde. Es resultiert eine Schichtdicke von $1\frac{1}{2}$ Hohlkugelschichten. Das poröse Gold ist hoch geordnet, und der Porendurchmesser entspricht exakt dem Durchmesser der Templatkugeln. Die in Abbildung 1 c erkennbaren dunklen Punkte stellen die Verbindungen zwischen den einzelnen Poren dar, was heißt, dass eine durchgehende Porosität vorliegt.

Bei kleinerem Durchmesser der Kolloidteilchen verkürzt sich erwartungsgemäß die Oszillationsperiode (Abbildung 2 a–c). Während einer relativ großen Zahl von Oszillationen (bis zu 7) nimmt die Amplitude ab. Grund für die Dämpfung ist vermutlich, dass die Goldabscheidung in z -Richtung weniger einheitlich wird, sodass sich die lokalen Stromunterschiede gegenseitig herausmitteln.

Das makroporöse Gold wurde durch Cyclovoltammetrie (CV) untersucht. Mit CV lässt sich das Verhältnis zwischen aktiver und geometrischer Oberfläche ermitteln, das eine wichtige Kenngröße makroporöser Elektroden ist. Um die aktive Oberfläche zu bestimmen, wurden Cyclovoltammogramme in 0.5 M H_2SO_4 aufgenommen (nicht gezeigt) und die

geflossene Ladung (die proportional zur aktiven Oberfläche ist) durch Integration des Goldoxid-Reduktionspeaks berechnet. Es wurde eine lineare Beziehung zwischen aktiver Oberfläche und Zahl an Hohlkugelschichten festgestellt. Für eine Schichtdicke von $7\frac{1}{2}$ Hohlkugelschichten mit einem Porendurchmesser von 680 nm ergab sich, in Übereinstimmung mit geometrischen Überlegungen, eine aktive Oberfläche, die etwa 30-mal höher ist als die einer glatten Elektrode. Dieses Ergebnis belegt, dass nahezu alle Poren untereinander durch Kanäle verbunden sind und somit zur aktiven Oberfläche beitragen.

Die größere aktive Oberfläche führt zu einem höheren Umsatz der elektrochemischen Reaktion an der Elektrode, wodurch ein höherer Faraday-Strom gemessen wird. Für die Reduktion von H_2O_2 zu Wasser, ein typisches Beispiel einer langsamen elektrochemischen Reaktion, steigt der Reduktionsstrom linear an (Abbildung 3). Der Umsatz an einer

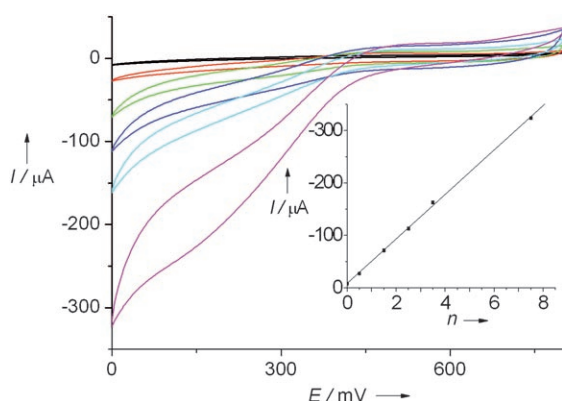


Abbildung 3. Vergleich der H_2O_2 -Reduktionsströme (10 mM in 0.5 M H_2SO_4) auf makroporösen Goldelektroden mit unterschiedlichen Porenzahlen: glatt (schwarz), $\frac{1}{2}$ Schicht (rot), $1\frac{1}{2}$ Schichten (grün), $2\frac{1}{2}$ (blau), $3\frac{1}{2}$ (cyan), $7\frac{1}{2}$ (magenta); $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Einschub: Reduktionsstrom bei 0 V als Funktion der Zahl poröser Schichten n .

Elektrode mit $7\frac{1}{2}$ Hohlkugelschichten ist, genau wie die innere Oberfläche, etwa 30-mal größer als bei einer glatten Elektrode. Bei schnellen Redoxpaaren wie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ wird hingegen keine signifikante Erhöhung der Redoxaktivität mit der Zahl an Porenschichten festgestellt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die Umsetzung so schnell verläuft, dass die Moleküle vollständig an der äußersten Porenhalbschicht reagieren bevor sie in die Poren diffundieren können. Deshalb wird nur ein kleiner Teil der aktiven Oberfläche für die Reaktion genutzt.

Das System NADH/NAD^+ fungiert als Cofaktor vieler Enzyme, weshalb die (ebenfalls langsame) Umsetzung dieses Biomoleküls von großem Interesse für die Biosensorik und die präparative Elektroenzymatik ist.^[24] Aus diesem Grund haben wir Goldelektroden mit einer Monoschicht des Redoxmediators (4-Carboxy-2,5,7-trinitro-9-fluorenyliden)-malonitril (TNF) modifiziert, der ein effizienter Katalysator der Elektrooxidation von NADH ist.^[25] In vorangegangenen Arbeiten hatten wir gezeigt, dass makroporöse Elektroden, die durch Eintrocknen von Latexsuspensionen erhalten

wurden, ebenfalls mit TNF modifiziert werden können. Eine genaue Einstellung der Elektrodendicke war bei mehr als drei Porenschichten jedoch nicht möglich.^[26,27] Xia et al. haben kürzlich über mit Hämoglobin modifizierte makroporöse Goldelektroden berichtet, wobei die Schichtdicke über den Ladungsfluss während der Elektroabscheidung gesteuert wurde. Nach unserer Erfahrung ermöglicht dieses Verfahren aber keine absolute Kontrolle über die Zahl der Porenschichten.^[28] Hingegen ist es uns mithilfe des hier beschriebenen LB-Verfahrens gelungen, Oberflächen mit mehr als zehn Porenschichten mit sehr hoher Genauigkeit zu erzeugen.

Zunächst wurden die Elektroden durch CV gereinigt und über Nacht in eine 5 mM TNF-Lösung getaucht. Um den Mediator zu aktivieren, wurde ein Potential von -500 mV angelegt, wobei zwei der drei Nitrogruppen zu Hydroxylamingruppen reduziert wurden.^[29] In einem weiteren Immobilisierungsschritt wurde eine Monoschicht aus NADH bzw. NAD^+ auf die Monoschicht aus TNF aufgebracht. Hierzu wurden die mediatorsmodifizierten Elektroden über Nacht in eine Lösung aus 0.2 M CaCl_2 und 3.3 mM NADH in Tris-Puffer getaucht. Sowohl die Carboxygruppe des TNF als auch die Phosphatgruppen des NADH bilden einen Komplex mit Ca^{2+} , das hier als elektrostatische Brücke fungiert.^[30–32] Das NADH adsorbiert an die Oberfläche und kann im ersten Zyklus durch CV detektiert werden (Abbildung 4a). Wie erwartet steigt der Oxidationsstrom linear mit der Zahl der Porenschichten an. Das LB-Verfahren ermöglicht die Herstellung von gut geordneten porösen Schichten mit Dicken von mehr als zehn Halbporenschichten, und selbst bei 15 Halbporenschichten ist noch keine Sättigung des Faraday-Stromes zu beobachten.

Bei elektroenzymatischen Umsetzungen an makroporösen Elektroden muss sichergestellt sein, dass das Enzym in das poröse System hinein diffundieren kann, sodass die gesamte innere Oberfläche aktiv wird. Dies konnten wir am Beispiel von Glucosedehydrogenase (GDH) und Glucose als Substrat nachweisen. Zu diesem Zweck wurden Voltammogramme von mediatorsmodifizierten Elektroden in einer Pufferlösung aufgenommen, die neben NAD^+ und CaCl_2 auch GDH oder GDH und Glucose enthielt (Abbildung 4). Ohne Glucose in der Lösung wird NAD^+ nicht durch das Enzym zu NADH reduziert, sodass keine elektrochemische Oxidation zu beobachten ist. Gibt man jedoch Glucose hinzu, so wird diese enzymatisch von NAD^+ oxidiert, das wiederum zu NADH reagiert, was durch einen Stromanstieg detektiert werden kann. Aus dem Ergebnis, dass der Oxidationsstrom einer Elektrode mit $7\frac{1}{2}$ Hohlkugelschichten 25-mal höher ist als der einer glatten Elektrode, folgern wir, dass bei einem Porendurchmesser von 680 nm die Verbindungskanäle groß genug sind, damit das Enzym in alle Poren hineindiffundieren kann (Abbildung 5).

Eine andere Möglichkeit, die aktive Oberfläche bei gleichbleibender Dicke der porösen Elektrode zu vergrößern, ist die Erzeugung kleinerer Poren durch Verwendung kleinerer Templatkügel zur Synthese des makroporösen Goldes. Eine Elektrode mit z. B. $2\frac{1}{2}$ Hohlkugelschichten und 1100 nm Porendurchmesser hat die gleiche Dicke (2.2 μm) wie eine Elektrode mit $5\frac{1}{2}$ Schichten und 460 nm Porendurchmesser, aber die Elektrode mit den kleineren Poren hat die größere

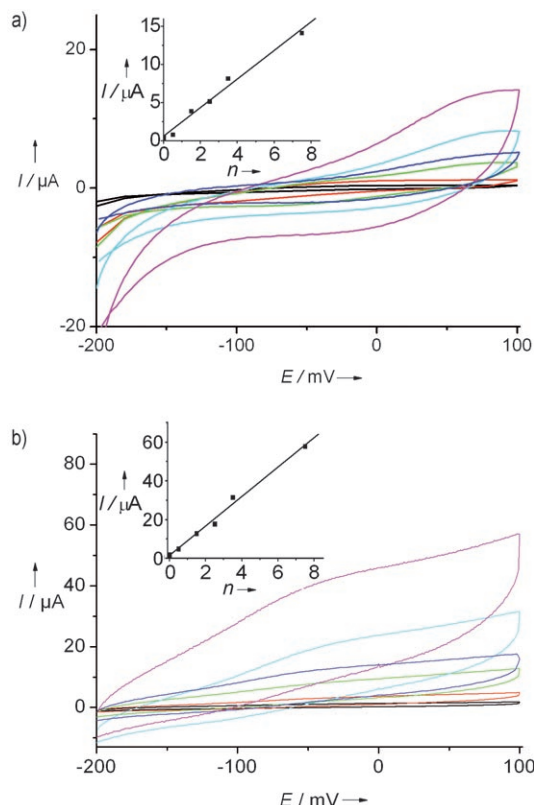


Abbildung 4. a) Erster CV-Zyklus von Mediator/ Ca^{2+} /NADH-modifiziertem makroporösem Gold ($d = 680 \text{ nm}$) mit unterschiedlicher Zahl an Porenschichten in Tris-Puffer; glatte Elektrode (schwarz), $1/2$ Schicht (rot), $1 1/2$ Schichten (grün), $2 1/2$ (blau), $3 1/2$ (cyan), $7 1/2$ (magenta); $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Einschub: Oxidationsstrom bei 100 mV als Funktion der Zahl der porösen Schichten. b) Cyclovoltammogramme von Mediator/ Ca^{2+} /NADH-modifizierten makroporösen Goldelektroden ($d = 680 \text{ nm}$) mit unterschiedlicher Zahl an Porenschichten in Tris-Puffer in Gegenwart von GDH (3 Einheiten mL^{-1}) und 10 mM Glucose: glatt (schwarz), $1/2$ Schicht (rot), $1 1/2$ Schichten (grün), $2 1/2$ (blau), $3 1/2$ (cyan), $7 1/2$ (magenta); $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Einschub: Oxidationsstrom bei 100 mV als Funktion der Zahl der porösen Schichten.

innere Oberfläche. Die elektrochemische Aktivität, die erneut durch CV bestimmt wurde, zeigt beim Vergleich des Goldoxid-Reduktionsstroms das hier zu erwartende Verhalten (Abbildung 6a). Für die oben beschriebene katalytische NADH-Oxidation erhält man ein analoges Verhalten (Abbildung 6b).

Durch Kombination der Langmuir-Blodgett-Technik mit monodispersen Kolloidteilchen und elektrochemischen Methoden ist es uns gelungen, hoch geordnetes makroporöses Gold mit präziser Kontrolle der Porengröße, räumlichen Ordnung und Zahl der Porenschichten herzustellen. Bei langsamen elektrochemischen Reaktionen ist der Redoxstrom proportional zur Zahl der Hohlkugelschichten. Die gesamte innere Oberfläche kann vollständig mit einer Monoschicht des Mediators TNF, Ca^{2+} und mit dem Cofaktor NAD^+ modifiziert werden. Der Strom der elektroenzymatischen Oxidation von Glucose durch Glucosedehydrogenase kann auf diesen modifizierten Elektroden leicht um eine Größenordnung höher liegen als bei nichtporösen Elektroden. Dieser Gewinn an Signalintensität ist speziell für Mi-

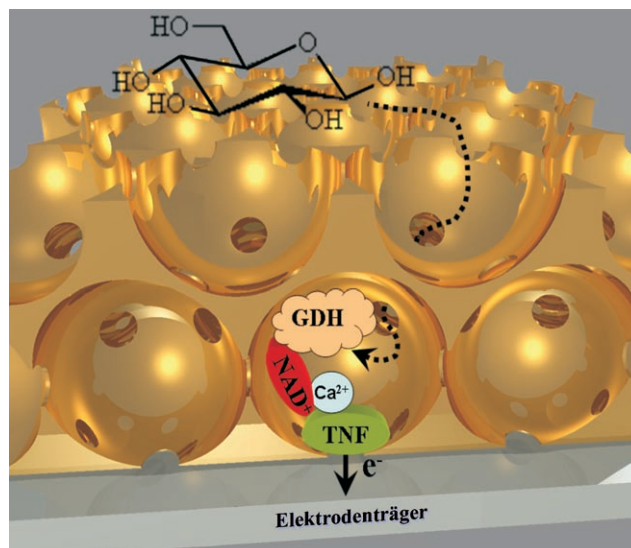


Abbildung 5. Schematische Darstellung einer Elektrode mit $1 1/2$ Porenschichten, die mit einer Mediatormonoschicht (TNF), Ca^{2+} und NAD^+ modifiziert wurde, sowie der Reaktion in einer das Enzym GDH und das Substrat Glucose enthaltenden Lösung.

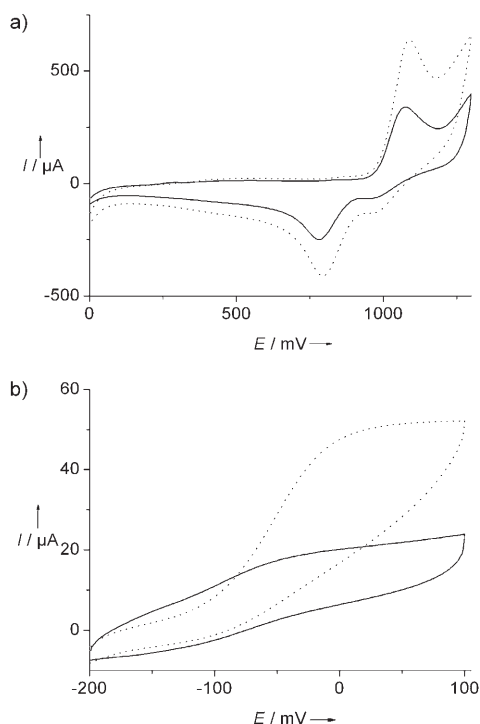


Abbildung 6. Vergleich von makroporösen Goldelektroden gleicher Dicke ($2.2 \mu\text{m}$), aber unterschiedlichen Porengrößen; durchgezogene Linien: $d = 1100 \text{ nm}$, $2 1/2$ Schichten; gepunktete Linien: $d = 460 \text{ nm}$, $5 1/2$ Schichten. a) Potentialzyklus in reiner 0.5 M H_2SO_4 ; $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$; b) nach Modifizierung mit dem Mediator in 3.2 mM NADH und 0.1 M CaCl_2 in 0.1 M Tris-Puffer; $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

kroelektroden in Biosensoren oder Biobrennstoffzellen von großem praktischem Interesse.

Eingegangen am 16. September 2005,
veränderte Fassung am 29. November 2005
Online veröffentlicht am 20. Januar 2006

Stichwörter: Bioelektrochemie · Elektrokatalyse · Poröse Materialien · Selbstorganisation · Template

- [1] A. J. Bard, M. Stratmann, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 9, Wiley-VCH, **2002**.
- [2] A. Heller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 209–216.
- [3] S. C. Barton, J. Gallaway, P. Atanasov, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4867–4886.
- [4] I. Willner, E. Katz, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1230–1269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1180–1218.
- [5] „Biofuel Cells: Functional Design and Operation“: E. Katz, A. N. Shipway, I. Willner in *Handbook of Fuel Cell Technology* (Hrsg.: W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm), Wiley, New York, **2002**.
- [6] E. G. Wijnhoven, S. J. M. Zevenhuisen, M. A. Hendriks, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, W. L. Vos, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 888–890.
- [7] O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *Nature* **1999**, 401, 548.
- [8] P. N. Bartlett, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, *Chem. Commun.* **2000**, 1671–1672.
- [9] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2132–2140.
- [10] T. S. Eagleton, P. C. Searson, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5027–5032.
- [11] P. M. Tessier, O. D. Velev, A. T. Kalambur, A. M. Lenhoff, J. F. Rabolt, E. W. Kaler, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 396–400.
- [12] Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 760–765.
- [13] C. Lellig, W. Härtl, J. Wagner, R. Hempelmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 108–110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 102–104.
- [14] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, L. E. Scriven, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1393–1399.
- [15] P. Jiang, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5743–5746; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5625–5628.
- [16] F. Yan, W. A. Goedel, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 911–915.
- [17] M. E. Abdelsalam, P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, S. Coyle, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 90–93.
- [18] M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, I. Dekany, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3268–3274.
- [19] M. Szekeres, O. Kamalin, P. G. Grobet, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, I. Dékány, *Colloids Surf. A* **2003**, 227, 77–83.
- [20] S. Reculosa, S. Ravaine, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 598–605.
- [21] S. Reculosa, P. Massé, S. Ravaine, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 279, 471–478.
- [22] S. Reculosa, S. Ravaine, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 246, 409–414.
- [23] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *Langmuir* **2002**, 18, 3886–3894.
- [24] E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.* **1994**, 170, 83–111.
- [25] N. Mano, A. Thienpont, A. Kuhn, *Electrochem. Commun.* **2001**, 3, 585–588.
- [26] S. Ben-Ali, D. A. Cook, S. A. G. Evans, A. Thienpont, P. N. Bartlett, A. Kuhn, *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 747–751.
- [27] S. Ben-Ali, D. A. Cook, P. N. Bartlett, A. Kuhn, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 579, 181–187.
- [28] C. Wang, C. Yang, Y. Song, W. Gao, X. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1267–1275.
- [29] N. Mano, A. Kuhn, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 477, 79–88.
- [30] E. Katz, T. Lötzbeyer, D. D. Schlereth, W. Schuhmann, H.-L. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 373, 189–200.
- [31] N. Mano, P. Peyrou, A. Kuhn, *Electroanalysis* **2001**, 12, 770–774.
- [32] N. Mano, A. Kuhn, S. Menu, E. J. Dufourc, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 2082–2088.