

Analytische Methoden

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201600853
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201600853

Einzelnachweis und elektrochemisch unterstützte Identifizierung adsorbierter Nanopartikel mit Oberflächenplasmonen-Mikroskopie

Shavkat Nizamov, Olga Kasian und Vladimir M. Mirsky*

Abstract: Die zunehmende Produktion und Verwendung von Nanopartikeln erfordert eine höchst empfindliche analytische Methode für die Quantifizierung und Identifizierung dieser potenziell gefährlichen Materialien. Hier beschreiben wir eine Anwendung der Oberflächenplasmonen-Mikroskopie für den Einzelnachweis jedes einzelnen adsorbierten Nanopartikels und die Sichtbarmachung seiner elektrochemischen Umsetzung. Während die Adsorptionsgeschwindigkeit die Mengenkonzentration der Nanopartikel charakterisiert, bestimmt das Oxidationspotential, bei dem die adsorbierten Nanopartikel optisch verschwinden, die Art ihres Materials. Alle adsorbierten Nanopartikel unterliegen zeitgleich dem Potentialvorschub, werden aber mithilfe ihres elektrochemischen Auflösungspotentials von einem einzelnen bis zu einer Million adsorbierter Partikel individuell identifiziert. Mit dieser Technik wurden Silber- und Kupfernanopartikel untersucht, sie kann aber auch auf viele andere elektrochemisch aktive Nanopartikel übertragen werden.

Zahlreiche Studien belegen die Toxizität einiger industriell hergestellter Nanopartikel (NPs) für Mensch und Umwelt.^[1–3] Aus diesem Grund sind Methoden für eine hochempfindliche Detektion und Identifizierung von Nanomaterialien sehr wichtig. Hier stellen wir eine neue Technik vor, bei der eine höchst empfindliche Oberflächenplasmonen-Mikroskopie (surface plasmon microscopy, SPM) mit einem elektrochemischen Verfahren kombiniert wird. Durch diese Technik werden Zählung, Nachverfolgung und elektrochemische Identifizierung jedes einzelnen NP auf der Sensoroberfläche ermöglicht. Die SPM-Methode wurde ursprünglich als bildgebende Refraktometrie entwickelt,^[4] um die Leistungsfähigkeit integraler Oberflächenplasmonenresonanz (SPR)-Biosensoren zu erhöhen.^[5] Jüngste Veröffentlichungen zeigen, dass die Adsorption einzelner NPs an die Oberfläche eines SPM-Sensors charakteristische Bildmuster erzeugt,^[6–10] die sich mit elektrodynamischen Modellen beschreiben lassen.^[11] Diese Bildmuster hängen von Größe, Form und komplexem Brechungsindex des Materials der NPs ab; jedoch besteht auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass NPs aus verschiedenen Materialien ähnliche Bildmuster bei ihrer Adsorption aufweisen. Für die chemische Identifizierung der NPs wurde daher die Echtzeitanzahlung jedes einzel-

nen auf dem SPM-Sensor adsorbierten Partikels mit der Erfassung von Änderungen im SPM-Bild während der elektrochemischen Behandlung ergänzt. Die individuelle elektrochemische Analyse erfolgt durch optische Auslesung und umgeht somit viele Limitierungen der Impakt-Elektrochemie^[12,13] oder integraler elektrochemischer Methoden.^[14] Der Einsatz der Kretschmann-Konfiguration für die SPM-Technik (Abbildung 1) ermöglicht die Überwachung einer makroskopischen Sensoroberfläche, sodass bis zu einer Million adsorbierte Nanopartikel simultan nachverfolgt werden können.

Die Methode ist in drei Schritte unterteilt (Abbildung 2): Im ersten Schritt erfolgt die Adsorption der NPs auf der

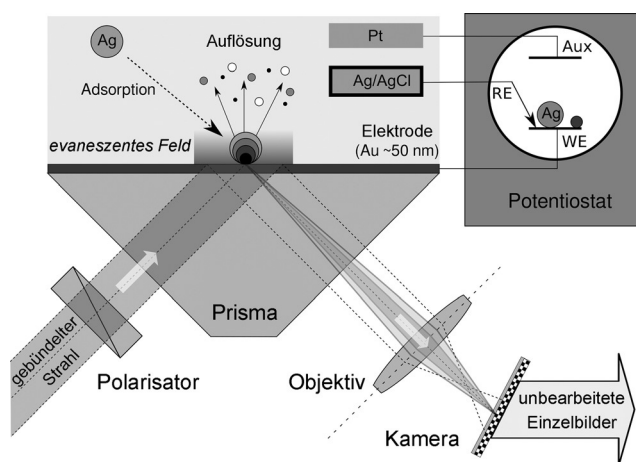


Abbildung 1. Aufbau der SPM für die Detektion, Nachverfolgung und in-situ-elektrochemische Behandlung adsorbierter NPs. Die Goldschicht der Sensoroberfläche erfüllt zwei Funktionen: als plasmonische Senserschicht und als Arbeitselektrode für die Kontrolle des Redoxzustandes der adsorbierten NPs.

Sensoroberfläche bei kathodischem Potential. Dabei werden die adsorbierten NPs detektiert und gezählt, und es wird die Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmt. Durch einen Waschschritt werden nicht adsorbierte NPs aus der Messzelle eluiert. Schließlich wird das Potential der Goldelektrode (SPM-Sensoroberfläche) in anodische Richtung abgefahren, und das Verschwinden der zuvor adsorbierten NPs aus dem Bild wird detektiert. Der Wert des Elektrodenpotentials, bei dem sich die erfassten NPs auflösen und verschwinden, gibt Auskunft über ihre chemische Zusammensetzung.

Die Adsorption eines einzelnen Nanopartikels auf der Sensoroberfläche wird durch die Änderung seines SPM-Bildmusters erfasst. Diese Änderungen sind gering, werden aber nach einer Aufbereitung des ursprünglichen SPM-Ein-

*] Dr. S. Nizamov, Dr. O. Kasian, Prof. Dr. V. M. Mirsky
 Fachgebiet Nanobiotechnologie, Institut für Biotechnologie
 Brandenburgische Technische Universität Cottbus – Senftenberg
 01968 Senftenberg (Deutschland)
 E-Mail: mirsky@b-tu.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201600853> zu finden.

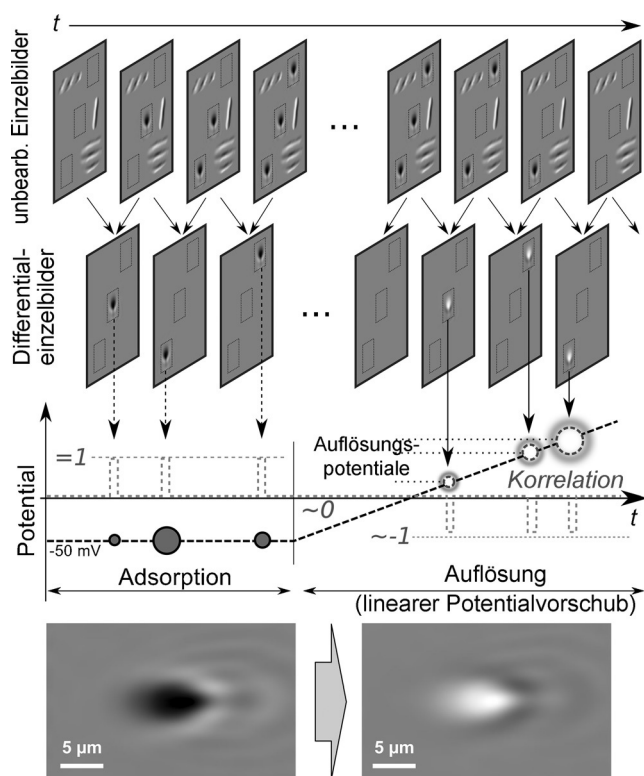


Abbildung 2. Bestimmung des Auflösungspotentials einzelner Nanopartikel mittels SPM. Adsorption und Auflösung der NPs in Differentialbildern erscheinen als „positive“ und „negative“ Bildmuster (unten, für 60 nm große Ag-NPs).

zelbildes durch Mittelwertbildung innerhalb ca. einer Sekunde (Abbildung 2, erste Reihe) sowie durch die Berechnung der Differentialeinzelbilder (Abbildung 2, zweite Reihe) gut sichtbar. Nach einer Aufbereitung ist das n -te Differentialeinzelbild ein Pixel-zu-Pixel-Verhältnis vom gemittelten $(n+1)$ -ten zum gemittelten $(n-1)$ -ten Einzelbild. Diese dynamische Referenzierung unterdrückt die langsame Drift des Hintergrundes der SPM-Bilder und liefert ein viel besseres Signal/Rausch-Verhältnis des Ausgabesignals als bei Referenzierung jedes Einzelbildes mit dem ersten (oder jedem anderen beliebig gewählten) Einzelbild.

Die Zugabe einer NP-Suspension in die Fließzelle führt zu einem „Regen“ solcher für die NPs charakteristischen Bildmuster in der Abfolge der Differentialbilder. Wegen der dynamischen Referenzierung erscheinen diese Bildmuster nur in zwei oder drei aufeinanderfolgenden Differentialbildern, können aber durch Mittelung auf ein oder zwei Einzelbilder mehr ausgedehnt werden. Ein typisches Differentialbild eines adsorbierten NP ist in Abbildung 2, unten links, zu sehen. Es weist eine hohe Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage auf.^[11] Durch die Limitierung der optischen Auflösung erscheint ein Nanopartikel mit einer Größe unterhalb der Wellenlänge des verwendeten Lichtes in einer typischen Größe von $5 \times 10 \mu\text{m}^2$.

Die Position jedes auf der Sensoroberfläche adsorbierten NP wurde bestimmt und gespeichert. Für die Bestimmung der Adsorptionsgeschwindigkeit wurde die Anzahl der einzelnen NPs in jedem Differentialbild ermittelt. Die Anzahl der de-

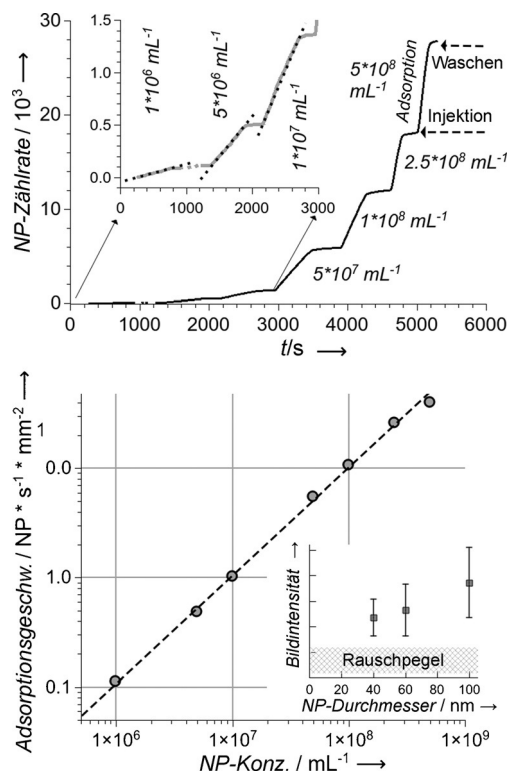


Abbildung 3. Adsorptionskinetik für 60 nm große Ag-NPs während aufeinanderfolgender Injektionen von Suspensionen verschiedener Konzentrationen (oben) sowie die dazugehörige Konzentrationsabhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit (unten). Einschub unten: Abhängigkeit der maximalen Signalintensität der adsorbierten Ag-NPs von ihrer Größe. Es ist zu beachten, dass die Anzahl der adsorbierten NPs durch die Detektion und Zählung jedes einzelnen NP bestimmt wurde.

tektierten Ag-NPs nach sequenzieller Zugabe von Suspensionen 60 nm großer Ag-NPs unterschiedlicher Partikelkonzentration ist in Abbildung 3 gezeigt. Um eine spontane Oxidation der Ag-NPs zu verhindern, wurde ein kathodisches Potential angelegt. Die Zugabe der NPs erfolgte über 100–1000 s (mit längerer Zeit für niedrigere Konzentrationen), unterbrochen durch einen 200-sekündigen Waschschrift. Wie bei den konstanten Diffusionsbedingungen (konstante Fließgeschwindigkeit und Viskosität der Elektrolytlösung) zu erwarten war, verhält sich die Adsorptionsgeschwindigkeit proportional zur NP-Konzentration im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich von 10^6 – 10^9 NPs mL^{-1} (Abbildung 3, unten). Diese Abhängigkeit kann für die analytische Bestimmung der Konzentration von Nanopartikeln eingesetzt werden.

Wenn man in Betracht zieht, dass selbst eine Million adsorbierter NPs pro mm^2 lediglich 1 % der Sensoroberfläche bedecken, kann der Einfluss der Oberflächenbedeckung auf die Adsorption vernachlässigt werden. Bei einer Konzentration von 10^6 NPs mL^{-1} beträgt die Adsorptionsgeschwindigkeit 1 NP mm^{-2} pro 10 s. Diese Angaben definieren die Detektionsgrenze für unsere Methode: Wenn die Erfassung nur eines NP während einer angemessenen Messdauer von ca. 1000 s ausreicht, ergibt sich eine Nachweisgrenze von ca. 10^4 NPs mL^{-1} . Weitere Verbesserungen des Detektionslimits

können durch Vergrößerung der Sensoroberfläche, Optimierung der Diffusionsbedingungen oder aktive Ansammlung der NPs nahe der Sensoroberfläche (z.B. durch Elektrophorese)^[15] erreicht werden.

Für die vorgeschlagene analytische Methode sind chemische Bedingungen erforderlich, bei denen lösliche Produkte der elektrochemischen Oxidation der NPs entstehen. Üblicherweise werden hierfür Komplexbildner eingesetzt.^[16] Die elektrochemische Auflösung von Cu und Ag kann in Elektrolytlösungen mit hoher Konzentration an SCN^- , Cl^- oder CN^- erfolgen, sodass anstelle neutraler, unlöslicher Salze geladene Komplexionen (z.B. AgCl_2^-) entstehen. Die elektrochemische Degradation einer Goldelektrode ist in der Gegenwart von Chloridionen deutlich geringer als in der von SCN^- oder CN^- ; ^[16] aus diesem Grund wurde hier eine Cl^- -haltige Elektrolytlösung verwendet. Die Abhängigkeit des Peakpotentials der Oxidation der Ag-NPs im anodischen Voltammogramm von der Potentialvorschubgeschwindigkeit entspricht dem irreversiblen Ein-Elektron-Transfer (Hintergrundinformationen, Abbildung 1a,b) mit einem Ladungsübertragungskoeffizienten von 0.41 (Hintergrundinformationen, Abbildung 2). Der Diffusionskoeffizient der Ag-NPs, der aus dem Anstieg der Abhängigkeit des Peakstroms von der Quadratwurzel der Potentialvorschubgeschwindigkeit bestimmt wurde (Hintergrundinformationen, Abbildung 3), beträgt $1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und entspricht

einem hydrodynamischen Durchmesser von ca. 31 nm, der dem mit dynamischer Lichtstreuung (dynamic light scattering, DLS) gemessenen Wert von 37 nm nahe kommt (Hintergrundinformationen, Abbildung 4). Die elektrochemische Oxidation der Cu-NPs zeigt im Voltammogramm einen Einzelpeak, dessen Potential von der Potentialvorschubgeschwindigkeit unabhängig ist. Dies lässt auf eine reversible Oxidation mit einem Zwei-Elektronen-Transfer schließen (Hintergrundinformationen, Abbildung 5). Der Diffusionskoeffizient von Cu-NPs, ermittelt aus dem Anstieg der Abhängigkeit des Peakstroms von der Quadratwurzel der Potentialvorschubgeschwindigkeit, beträgt $5.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Hintergrundinformationen, Abbildung 6) und entspricht einem hydrodynamischen Durchmesser von ca. 75 nm. Der mittels DLS gemessene Wert beträgt 80 nm (Hintergrundinformationen, Abbildung 7).

Sobald ein NP auf der Sensoroberfläche erscheint (durch Adsorption) und später verschwindet (durch Desorption oder elektrochemische Auflösung), ist zu erwarten, dass dies zu einem differenziellen SPM-Bild mit gleichem Muster und gleicher Signalintensität, jedoch unter entgegengesetztem Vorzeichen führt (z.B. Abbildung 2, unten, links und rechts). Dies impliziert, dass der Regressionskoeffizient (RC) oder der normierte Korrelationskoeffizient zwischen zwei Bild-

mustern (Erscheinen und Verschwinden) desselben NP annähernd -1 beträgt. Für die quantitative Analyse gradueller Änderungen erweist sich der RC als informativer als der normierte Korrelationskoeffizient (siehe Hintergrundinformationen). Das Verschwinden der NPs im kathodischen Potentialbereich erfolgt äußerst selten: ein Ereignis pro Hunderte von Adsorptionen. Daher ist unter diesen Bedingungen die Adsorption metallischer NPs so gut wie irreversibel. Wird jedoch das Elektrodenpotential in anodische Richtung abgefahren, ist das Verschwinden adsorbierter NPs sehr häufig zu beobachten. Höchstwahrscheinlich erfolgt dieser Vorgang aufgrund elektrochemischer Oxidation der NPs und ihrer Auflösung.

In Abbildung 4 ist eine exemplarische Abfolge differenzieller SPM-Bilder dargestellt, die die Adsorption und elektrochemische Auflösung ein und desselben Ag-NP zeigen. Die Adsorption des NP erscheint als dunkler Fleck (links

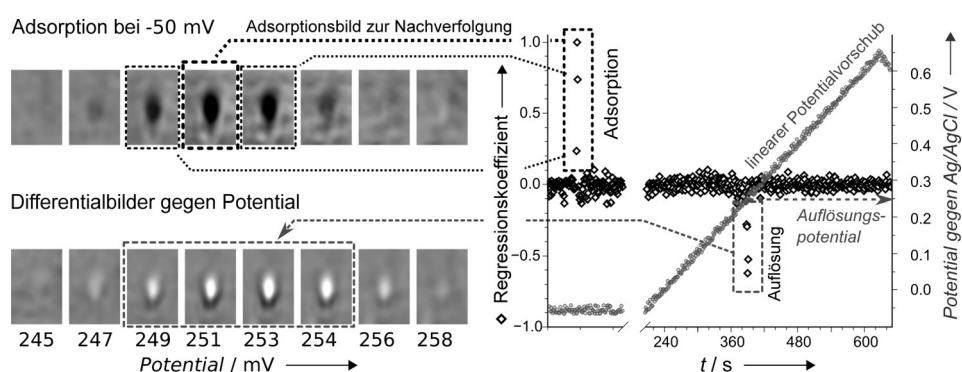


Abbildung 4. Bestimmung des Auflösungspotentials eines einzelnen NP mit differenzieller SPM mithilfe von differenzieller Bildbearbeitung. Differentialbilder der Adsorption (links oben) und Auflösung (links unten) ein und desselben NP sowie entsprechende Änderungen des Regressionskoeffizienten (rechts).

oben). Aufgrund der dynamischen Referenzierung ist dieser Fleck in den folgenden Differentialbildern nicht zu sehen. Sobald das angelegte Elektrodenpotential den Wert für die elektrochemische Auflösung dieses NP erreicht, erscheint an derselben Stelle ein Bild mit umgekehrter Signalintensität, d.h. ein weißer Fleck (Abbildung 4, links unten). Die Kinetik des RC für den Ausschnitt der Sensoroberfläche, in dem das NP adsorbiert, zwischen dem Moment der Adsorption und den folgenden, zeigt hauptsächlich Fluktuationen um null (Abbildung 4, rechts), was auf einen unveränderten Zustand des NP schließen lässt. Der positive Ausschlag entspricht dem Adsorptionereignis (definitionsgemäß $\text{RC} = 1$), der negative Ausschlag dem Verschwinden des NP. Somit kann das Elektrodenpotential, bei dem sich ein NP auflöst und damit dessen Material und Größe charakterisiert wird, für jedes adsorbierte NP simultan bestimmt werden.

Das Ergebnis einer solchen sequenziellen Analyse von 40, 60 und 100 nm großen Ag-NPs sowie von 50 nm großen Cu-NPs ist in Abbildung 5, oben, dargestellt. Zu Beginn des Potentialvorschubs schwankt der RC für alle NPs um den Wert nahe null: Es finden weder Adsorption noch Verschwinden von NPs statt. Ab einem bestimmten Wert des Elektrodenpotentials erfolgt eine starke Verschiebung des RC in den negativen Bereich. Dies bedeutet, dass nun Bildmuster mit

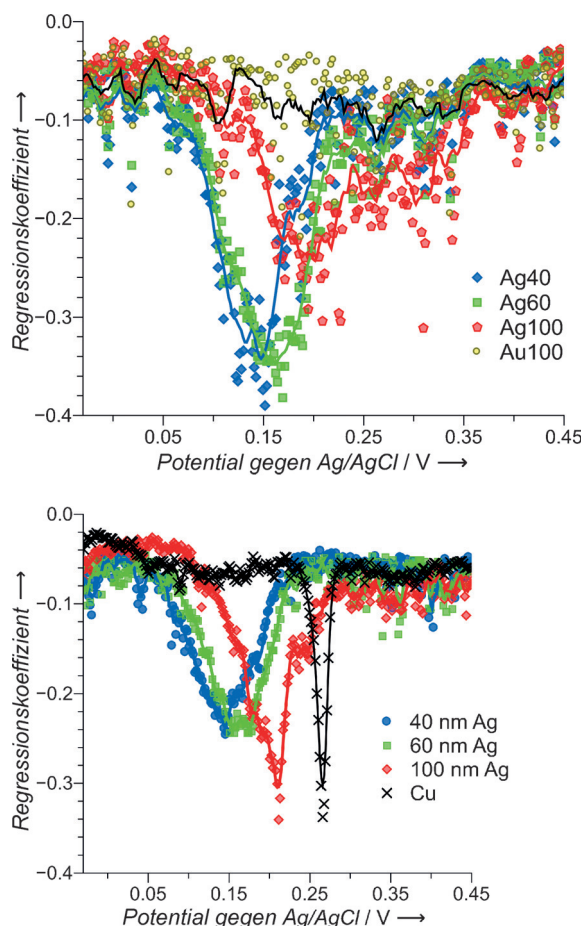


Abbildung 5. Regressionskoeffizient für verschiedene Typen von NPs in Abhängigkeit vom angelegten Elektrodenpotential. Oben: separate Analyse für jeden NP-Typ. Unten: sequenzielle Adsorption, aber simultane Analyse während Einzelscan mit 1.5 mVs^{-1} .

umgekehrter Intensität erfasst werden, deren Position den adsorbierten NPs entspricht – ein klarer Hinweis auf das Verschwinden der NPs von der Oberfläche. Die Tatsache, dass dieser Vorgang erst bei einem bestimmten Elektrodenpotential stattfindet, lässt auf ein Verschwinden infolge elektrochemischer Auflösung schließen. Da die Detektionsgrenze unseres SPM-Gerätes für Ag-NPs bei etwa 20 nm liegt, kann geschlossen werden, dass bei dem beobachteten Verschwinden die Größe unter diesen Wert sinkt. Aus thermodynamischen Gründen läuft der Auflösungs- und Schrumpfungsprozess, nachdem er einmal in Gang gesetzt wurde, bis zur vollständigen Auflösung des NP oder bis zum Verlust des elektrischen Kontaktes mit der Goldoberfläche ab. Über die komplette elektrochemische Auflösung von Ag-NPs wurde bereits berichtet.^[15]

Der erwartete Unterschied zwischen den Auflösungspotentialen für Ag- und Cu-NPs ist eindeutig sichtbar (Abbildung 5). Dabei variieren die exakten Potentialwerte für NPs identischer nominaler Größe und aus identischem Material, was mit Schwankungen in der Größenverteilung der NPs, Verunreinigungen, elektrischen Barrieren zwischen den NPs und der Elektrodenoberfläche (z.B. durch Tenside), aber auch mit lokalen Unterschieden der Kristallebenen der

Goldelektrode erklärt werden kann. Das Auflösungspotential nimmt mit der Größe der NPs ab (Abbildung 5). Dieser Effekt wurde thermodynamisch^[17,18] analysiert und durch elektrochemische Experimente^[19–21] bestätigt. Allerdings scheint die Größenbestimmung der NPs mithilfe der Bildintensität (Abbildung 3, unten, Einschub) zuverlässiger zu sein als mithilfe der Potentialverschiebung, da es erhebliche Diskrepanzen zwischen den beobachteten Werten und den Literaturangaben^[21–24] sowie eine breite Verteilung dieses Wertes für einige NP-Typen gibt (Abbildung 4). Das Hauptaugenmerk der elektrochemischen Analyse liegt in diesem Fall auf der chemischen Bestimmung des NP-Materials durch den charakteristischen Bereich des Auflösungspotentials. Besonders erwähnenswert ist die Bestimmung des charakteristischen Oxidationspotentials für jedes individuelle NP und ohne elektrochemische Messungen.

Eine simultane Analyse verschiedener NPs ist ebenfalls möglich (Abbildung 5, unten). Dabei wurden 40, 60 und 100 nm große Ag-NPs sowie 100 nm große Au-NPs nacheinander bei kathodischem Potential (-50 mV gegen Ag/AgCl) auf die Sensoroberfläche adsorbiert, und der RC wurde für jedes adsorbierte NP während eines einzelnen Potentialvorschubs in die anodische Richtung bestimmt. Die als Negativkontrolle eingesetzten Au-NPs zeigten keinen Oxidationsspeak innerhalb des angelegten Potentialbereichs. Die RC-Peaks für verschieden große Ag-NPs konnten bei den gleichen Potentialen beobachtet werden, als ob jede Größe einzeln gemessen worden wäre.

Der Nachweis und die Konzentrationsbestimmung von NPs durch SPM können nicht nur in reinen Laborproben, sondern auch in komplexeren Medien wie Leitungs- oder Mineralwasser, Sonnencreme, Saft oder Wein durchgeführt werden.^[25] Die Bestimmung des Materials, aus dem die NPs bestehen, erfordert die Kopplung mit einer Methode zur Materialanalyse. Hier haben wir eine individuelle Materialanalyse jedes adsorbierten Cu- und Ag-NP demonstriert. Die Analyse basiert auf der Erfassung von Veränderungen in den SPM-Bildern, die durch kontrollierte elektrochemische Auflösung der NPs hervorgerufen werden. Die vorgestellte Methode kann auch auf andere Typen elektrochemischer Umwandlungen angewendet werden, vorausgesetzt sie führen zu einer deutlichen Änderung des komplexen Brechungsindex der NPs. Der Einsatz nichtwässriger Elektrolyte kann zusätzlich zu einer Erweiterung des Potentialbereiches führen. Dies eröffnet die Möglichkeit, diese Technik für die Untersuchung von Oxid-NPs und NPs aus verschiedenen organischen redoxaktiven Materialien einzusetzen.

Experimentelles

Citrat-stabilisierte Ag-NPs wurden bei Sigma Aldrich erworben. Cu-NPs (50 nm) in Pulverform wurden von QuantumSphere bezogen. Alle NP-Proben wurden vor ihrer Messung mittels DLS charakterisiert. Der Aufbau für die SPM-Methode basiert auf der Kretschmann-Konfiguration und wurde für $\lambda = 642 \text{ nm}$ und ein SF-10-Glasprisma ($n = 1.72$) mit einer ca. 47 nm starken Goldschicht und einer 3 nm starken Ti-Unterschicht optimiert. Der RC in Abbildung 5 ist auf dem Niveau des 5-ten Perzentils dargestellt. Andere experimentelle Details sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde teilweise im Rahmen des FP7-EU-Projektes „Nanodetector“ (no. 280478) gefördert. Unser herzlicher Dank gilt Profs. J. Ramsden und R. G. Compton für hilfreiche Kommentare und Diskussionen. Ebenfalls danken wir Dr. K. Tonder und V. Scherbahn für ihre Assistenz.

Stichwörter: Analytische Methoden · Elektrochemie · Elektrochemische Auflösung · Nanopartikel · Oberflächenplasmonenresonanz

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7247–7251
Angew. Chem. **2016**, 128, 7363–7367

-
- [1] A. D. Maynard et al., *Nature* **2006**, 444, 267–269.
[2] N. O'Brien, E. J. Cummins, *J. Environ. Sci. Health Part A* **2010**, 45, 992–1007.
[3] A. B. Stefaniak, V. A. Hackley, G. Roebben, K. Ehara, S. Hankin, M. T. Postek, I. Lynch, W.-E. Fu, T. P. J. Linsinger, A. F. Thunemann, *Nanotoxicology* **2013**, 7, 1325–1337.
[4] B. Rothenhäusler, W. Knoll, *Nature* **1988**, 332, 615–617.
[5] J. Homola, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 462–493.
[6] B. Huang, F. Yu, R. N. Zare, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2979–2983.
[7] X. Shan et al., *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 668–672.
[8] A. R. Halpern, J. B. Wood, Y. Wang, R. M. Corn, *ACS Nano* **2014**, 8, 1022–1030.
[9] Y. Fang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12584–12587.
[10] A. Zybin, Y. A. Kuritsyn, E. L. Gurevich, V. V. Temchura, K. Überla, K. Niemax, *Plasmonics* **2010**, 5, 31–35.
[11] A. Demetriadou, A. A. Kornyshev, *New J. Phys.* **2015**, 17, 013041.
[12] E. J. E. Stuart, Y. G. Zhou, N. V. Rees, R. G. Compton, *RSC Adv.* **2012**, 2, 6879–6884.
[13] Y. G. Zhou, N. V. Rees, R. G. Compton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4219–4221; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 4305–4307.
[14] S. Kraus-Ophir, J. Witt, G. Wittstock, D. Mandler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 294–298; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 300–304.
[15] I. Sidorenko, S. Nizamov, R. Hergenröder, A. Zybin, A. Kuzmichev, B. Kiwull, R. Niessner, V. M. Mirsky, *Microchim. Acta* **2016**, 183, 101–109.
[16] M. Nicol, *J. Gold Bull.* **1980**, 13, 46–55.
[17] W. J. Plieth, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3166–3170.
[18] G. Horanyi, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 2967–2968.
[19] O. S. Ivanova, F. P. Zamborini, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 70–72.
[20] Y. L. Mikhlin et al., *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 297, 75–83.
[21] K. Z. Brainina, L. G. Galperin, T. Y. Kiryuhina, A. L. Galperin, N. Y. Stozhko, A. M. Murzakaev, O. R. Timoshenkova, *J. Solid State Electrochem.* **2012**, 16, 2365–2372.
[22] S. E. Ward Jones, F. W. Campbell, R. Baron, L. Xiao, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17820–17827.
[23] K. H. Ng, H. Liu, R. M. Penner, *Langmuir* **2000**, 16, 4016–4023.
[24] D. M. Kolb, G. E. Engelmann, J. C. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1123–1125; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1166–1168.
[25] S. Nizamov, V. Scherbahn, V. M. Mirsky, **2016**, unveröffentlichte Ergebnisse.

Eingegangen am 25. Januar 2016,
veränderte Fassung am 10. März 2016
Online veröffentlicht am 3. Mai 2016