

Ein bioinspirierter nanostrukturierter Sensor für die Detektion von sehr niedrigen Sprengstoffkonzentrationen**

Dr. Denis Spitzer,^[a] Dr. Thomas Cottineau,^[b] Dr. Nelly Piazzon,^[a] Dr. Sébastien Josset,^[a] Fabien Schnell,^[a] Dr. Sergei Nikolayevich Pronkin,^[b] Prof. Elena Romanovna Savinova,^[b] Dr. Valérie Keller*^[b]

Mikromechanische Sensoren auf der Basis von Mikrocantilevern mit piezoresistiver oder optischer Signalerkennung haben in letzter Zeit neue Perspektiven für die Detektion verschiedener Chemikalien (giftige Schwermetallionen, flüchtige organische Verbindungen, Sprengstoffe usw.) eröffnet.^[1] Von der optischen Signalerkennung im dynamischen Modus (d. h. durch Verfolgen der Verschiebung der Resonanzfrequenz eines Mikrocantilevers) werden besonders niedrige Nachweisgrenzen erwartet.^[2] Leider ist die Empfindlichkeit solcher mikromechanischer Sensoren durch ihre geringe Oberfläche begrenzt. Diese unzureichende Empfindlichkeit ist eines der Haupthindernisse für die Detektion niedriger Stoffkonzentrationen in der Luft. Es gab bereits mehrere Versuche, die Oberfläche zu erhöhen, hauptsächlich durch Aufrauen oder durch Beschichtung mit porösen Gelen oder ineinander verschlungenen Nanodrähten.^[3]

Aufgrund ihrer niedrigen Dampfdrücke bei Raumtemperatur bleibt die Detektion von Sprengstoffen eine große Herausforderung. Die existierenden Techniken können, was Tragbarkeit, Empfindlichkeit und Analysendauer angeht, nicht alle Bedingungen erfüllen.^[4] Trotz zahlreicher Einschränkungen zählt der Einsatz von Hunden auch weiterhin zu den effizientesten Verfahren, um Sprengstoffe aufzuspüren.^[5] Thundat et al. berichteten über die Detektion von Sprengstoffdämpfen und die induzierte thermische Zersetzung von Trinitrotoluol (TNT) auf einem unbeschichteten Mikrocantilever.^[6] Die folgenden Studien behandelten die Funktionalisierung der Mikrocantilever mit organischen Molekülen, um eine stärkere Wechselwirkung mit den Sprengstoffmolekülen zu erreichen und so die Nachweisgrenze auf 10–30 ppt ("parts per trillion") zu senken.^[7]

Inspiziert von der Struktur der Sinnesorgane einiger Schmetterlingsarten, die einzelne Pheromonmoleküle detektieren

können, zeigen wir hier eine dreidimensional geordnete Schicht von vertikal ausgerichteten Titandioxid-Nanoröhren (TiO₂-NTs) auf einem Mikrocantilever aus Silicium; dieses System erreicht für TNT eine Nachweisgrenze in der Größenordnung von einigen ppt. Der Ansatz kombiniert die hohe Empfindlichkeit von mikromechanischen Cantilevern im dynamischen Modus mit den erstrebenswerten Eigenschaften von geordneten TiO₂-NT-Nanostrukturen,^[8] nämlich (i) ihrer großen spezifischen Oberfläche, (ii) der starken Affinität von TiO₂ für Stoffe, die Nitrogruppen enthalten, sowie (iii) einer offenen Struktur der TiO₂-NTs, die den Massetransport erleichtert und somit für eine kurze Antwortzeit des Sensors sorgt.

Hier berichten wir zum ersten Mal über die Synthese von hoch geordneten TiO₂-NTs auf Cantilevern mit einer Oberfläche im Mikrometerbereich. Dazu haben wir eine Prozedur in zwei Schritten entwickelt, die aus der physikalischen Dampfphasenabscheidung (PVD) einer dichten Titanschicht auf dem Cantilever gefolgt von anodischer Oxidation in einem fluoridhaltigen Elektrolyt besteht.^[9] Der anodische Oxidationsprozess, der von Zwilling et al. entwickelt wurde,^[10] bildet ausgerichtete Nanoröhren auf der Oberfläche des Trägermetalls und kann breit eingesetzt werden – z. B. in Photovoltaik, Wasserstoffdetektion und Photokatalyse usw.^[11–13] Zuletzt wurde die Methode auf fremde Substrate erweitert, um das Anwendungsgebiet noch zu vergrößern. Ausgehend von einer Schicht aus Titanmetall wurden TiO₂-NTs auf großflächigen Siliciumwafern, auf FTO-Glas oder auf Graphen gezüchtet.^[14]

In unserer Arbeit wurden die beiden Syntheseschritte auf die Merkmale des Cantilevers aus Silicium hin, d. h. dessen geringe Größe (Länge (225±10) µm, Breite (28±7) µm, Dicke (3±1) µm), sowie auf dessen Empfindlichkeit gegen den Angriff durch Fluorid angepasst.

Die Abscheidungsparameter wurden optimiert, um einen dichten Titanfilm (1 µm dick) mit hoher Korngröße zu erhalten, was eine Voraussetzung für die anschließende Bildung von TiO₂-NTs durch anodische Oxidation ist.^[15] Daraufhin war die Herausforderung, die Transduktionseigenschaften des Mikrocantilevers bei der Anodisierung des Titanfilms zu erhalten. Die anodische Oxidation wurde in einem auf Glycerin basierenden Elektrolyten durchgeführt, und die experimentellen Bedingungen wurden sorgfältig optimiert, um Mikrocantilever zu erhalten, bei denen eine Seite vollständig (und nicht nur zum Teil) mit parallelen TiO₂-NTs bedeckt ist (vergleiche die REM-Bilder in Abbildung 1 D–G). Die wichtigsten Parameter, die wir in diesem Schritt optimierten, waren die Dauer der Anodisierung, die Zusammensetzung des Elektrolyten und die Temperatur. Die Dauer wurde auf 2 Stunden begrenzt. Dies war nötig, damit der Titanfilm noch eine ausreichende Dicke für die Bindung der TiO₂-NTs an das Substrat und für die Unversehrtheit der Nanoröhrenschicht besitzt.

Sowohl die Zusammensetzung des Elektrolyten als auch die Temperatur wurden optimiert, um die Auflösung des Siliciumträgers

[*] D. Spitzer, N. Piazzon, S. Josset, F. Schnell
NS3E (Nanomatériaux pour les Systèmes Sous
Sollicitations Extrêmes) UMR 3208 ISL/CNRS
Deutsch-französisches Forschungsinstitut Saint-Louis
5 rue du Général Cassagnou, B.P. 70034, 68301 St Louis
Cedex, Frankreich /
Postfach 1260, 79574 Weil am Rhein, Deutschland
Fax: (+33) 3 8969 5074
E-Mail: denis.spitzer@isl.eu

T. Cottineau, S. N. Pronkin, E. R. Savinova, V. Keller
LMSPC (Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés
pour la Catalyse) UMR 7515 CNRS/UdS
25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex, Frankreich

[**] Finanzielle Unterstützung durch DGA-Vertrag 2009.34.0024

Wir danken Dr. M. Rosenthal und Dr. D. A. Ivanov für die Kombination von Nanokalorimetrie und AFM sowie C. Meny and M. Acosta für ihre Hilfe bei der PVD.

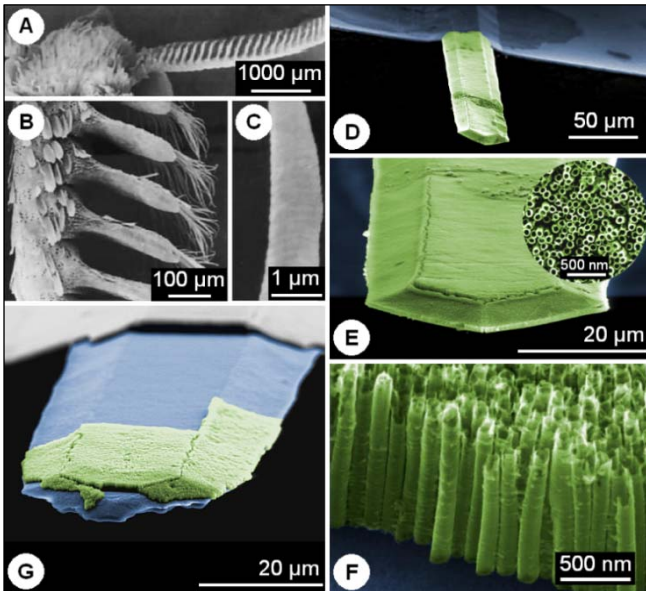


Abbildung 1. A, B, C: Sensoren eines Seidenspinners (*Bombyx mori*) mit mikrometrischen Sensillen an den Antennen (reproduziert aus *Médecine Sciences*),^[16] D, E, F: nanostrukturierter, mit TiO₂-NTs bedeckter Mikrocantilever; G: teilweise mit TiO₂-NTs bedeckter Mikrocantilever, erhalten unter nicht optimalen Anodisierungsparametern.

zu begrenzen. Dazu wurde die Viskosität des Mediums, und damit der Diffusionskoeffizient des Fluorids, genau eingestellt. Die mit der optimierten Methode gezüchteten Nanoröhren (siehe *Experimentelles* für Details) haben eine Länge von (1700±50) nm, einen Außendurchmesser von (100±5) nm sowie eine Wandstärke von (20±5) nm. Die Dichte des „Walds“ aus Nanoröhren auf dem Substrat ist ca. $8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, was etwa 500 000 Nanoröhren pro Mikrocantilever entspricht. Zum Vergleich: Ein Seidenspinner (*bombyx mori*) trägt zwischen 600 und 900 Sensillen auf den Verzweigungen von einem seiner Fühler. Die Beschichtung der Oberfläche des Cantilevers mit TiO₂-NTs vergrößert dessen Oberfläche um einen Faktor von ca. 80. Dieser Wert wurde aufgrund der berechneten Oberfläche der TiO₂-NTs und der Fläche des Mikrocantilevers geschätzt.

Um zu testen, ob solche nanostrukturierten Mikrocantilever für die Sprengstoffdetektion eingesetzt werden können, erzeugten wir Impulse von TNT-Dämpfen und nahmen die Verschiebung der Resonanzfrequenz des Mikrocantilevers auf. Dazu wurde ein einzelner Mikrokristall aus TNT auf einem Nanokalorimeter-Chip unter dem Cantilever platziert und auf 47 °C aufgeheizt (Abbildung 2 B). Hierbei muss man erwähnen, dass das System in Raumluft getestet wurde; dies simuliert die Detektion des Analyten unter Echtbedingungen, d. h. möglicherweise in Anwesenheit von Verunreinigungen sowie Luftfeuchtigkeit (siehe Abbildung 2 A). Um die simple Kondensation von Dämpfen zu vermeiden, was für die Detektion uninteressant wäre, wurde der Cantilever bei einer etwas höheren Temperatur (50°C) als die Dampfquelle gehalten. Unter diesen Bedingungen wurde keine Verschiebung der Resonanzfrequenz des unmodifizierten Cantilevers beobachtet. Für

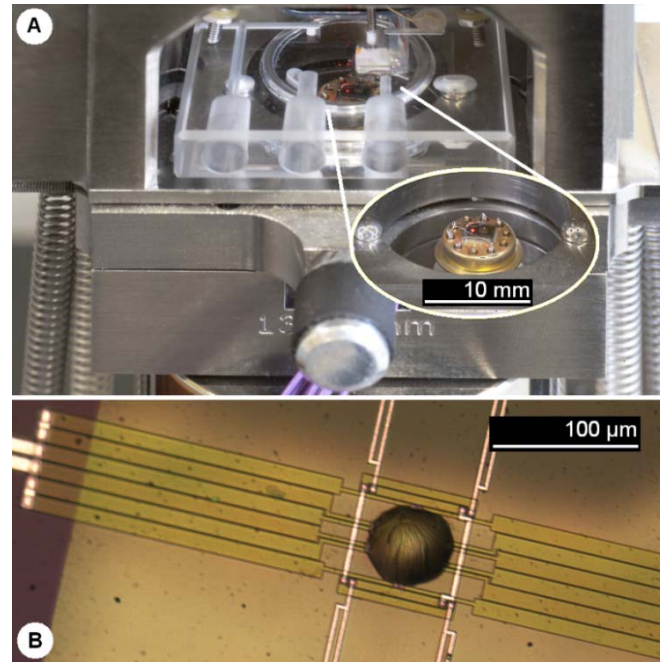


Abbildung 2. A: Im AFM platzierter Nanokalorimeter-Chip mit und ohne den Cantilever darüber (Die Experimente wurden in Umgebungsluft durchgeführt); B: halbkugelförmiges TNT-Partikel auf der beheizbaren Membran eines Nanokalorimeters, um kleinste Sprengstoffspuren als Impulse zu erzeugen.

einen nur mit einem Titanfilm beschichteten Mikrocantilever (nach dem Sputtern von Ti, aber vor der anodischen Oxidation) ergab sich lediglich eine kleine Verschiebung von 2,5 Hz (siehe Einschub in Abbildung 3), wohingegen wir bei dem nanostrukturierten Mikrocantilever eine starke Abwärtsverschiebung um 250 Hz mit einer Abnahme von 85,6 Hz/min (95% Konfidenzintervall: ±1,5 Hz/min) über ca. drei Minuten beobachten konnten, wobei es nicht zu einer Sättigung kam (Abbildung 3). Festzuhalten bleibt, dass sich Titanmetall bei Kontakt mit der Atmosphäre quasi sofort mit einer wenige Nanometer dünnen TiO₂-Schicht überzieht und somit passiviert. Daher ist die chemische Zusammensetzung der Oberfläche des mit Titan beschichteten Cantilevers derjenigen der TiO₂-NTs sehr ähnlich. Die Zunahme der Frequenzverschiebung um zwei Größenordnungen stimmt mit der durch die Nanostrukturierung erwarteten Vergrößerung der Oberfläche des Cantilevers überein. Dabei ist die kurzzeitige Stabilität der Resonanzfrequenz nur etwa 0,36 Hz (dreifache Standardabweichung des Rauschens), und zwar sogar dann, wenn die Experimente bei Echtbedingungen durchgeführt werden.

Um die Konzentration von TNT in der Luft in einer Entfernung R von der festen Quelle zu bestimmen, verwendeten wir die angepasste Prozedur von Gershanik und Zeiri^[17] unter der Annahme, dass die Moleküldiffusion der bestimmende Transportprozess ist, während andere Phänomene, z. B. Konvektion, vernachlässigbar sind. Wir gehen von Diffusion in stationärem Zustand ohne Masseakkumulation aus^[18] und nutzen das erste Ficksche Gesetz mit folgenden Randbedingungen:

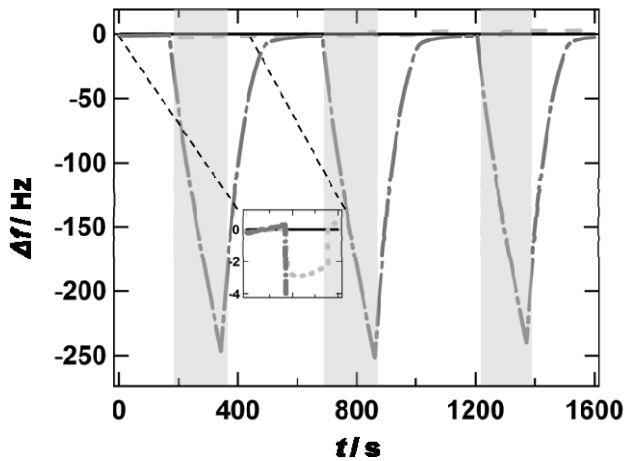


Abbildung 3. Resonanzfrequenzverschiebung für einen unbehandelten (—), mit Titan und dessen natürlicher Oxidschicht bedeckten (---) sowie einen mit einer TiO₂-NT-Nanostruktur bedeckten Mikrocantilever (—) unter der Einwirkung von Impulsen von TNT-Dämpfen (grau hinterlegt). Einschub: Vergrößerung für $0 < t < 400$ s und $-4 < \Delta f < 0$ Hz. Messung unter quasi-isothermen Bedingungen, Temperatur der Cantilever 50°C, TNT auf 47°C aufgeheizt.

- Die Gasphase ist an der Oberfläche des Partikels (Durchmesser 30 μ m) mit Sprengstoffdampf gesättigt (Dampfdruck von TNT gemäß Oxley *et al.*: 3 mPa entsprechend 29,6 ppb bei 47°C).^[19]
- Die TNT-Konzentration in großer Entfernung von dem Partikel ist gleich null.

Dies führt zu einem Konzentrationsprofil $C^{\text{TNT}}(R, R_0, T)$ gemäß Gleichung (1), wie in Lit. [18] beschrieben.

$$c^{\text{TNT}}(R, R_0, T) = c_{\text{Sat}}^{\text{TNT}}(T) \frac{R_0}{R} \quad (1)$$

$C_{\text{Sat}}^{\text{TNT}}$ ist hier die Sättigungskonzentration von TNT bei der Temperatur T , R_0 ist der Radius des halbkugelförmigen Partikels und R ist der Abstand zwischen Partikel und Cantilever. Die Anwendung von Gleichung (1) ergibt, dass der Mikrocantilever einer Konzentration von nicht mehr als 530 ppt ausgesetzt ist.

Entsprechend bedeutet unter Berücksichtigung des Signal-Rausch-Verhältnisses eine Verschiebung der Resonanzfrequenz von 250 Hz bei einer TNT-Konzentration von 530 ppt über eine Dauer von 3 min (entsprechend den Realbedingungen der Detektion gewählt), dass die Nachweisgrenze für diesen bioinspirierten Sensor auf unter 1 ppt innerhalb etwa 3 min geschätzt werden kann. Ein solch niedriger Wert wurde noch nie zuvor für Mikrocantilever beschrieben.^[6] Zudem ist die exzellente Reversibilität und Wiederholbarkeit des Adsorptions-Desorptions-Prozesses bewiesen worden. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass TNT stark mit der Oberfläche der TiO₂-NTs wechselwirkt. Weiterhin ist es durch die quasiisothermen Bedingungen erstmals gesichert, dass die beobachtete Verschiebung der Resonanzfrequenz von Adsorption aus der Gasphase und nicht nur von Kondensation auf einer Oberfläche, die kälter als die Dampfquelle ist, herrührt.

Die Selektivität des mit TiO₂-NTs bedeckten Mikrocantilevers wurde auch durch Tests mit Ethanol und Heptan, die in einer Konzentration von $\delta=6,4 \cdot 10^2$ bzw. $6,8 \cdot 10^2$ ppm eingebracht wurden, bestätigt. Es sollte hervorgehoben werden, dass diese Konzentrationen wesentlich höher sind (um vier Größenordnungen) als diejenige, die für TNT verwendet wurde ($\delta=0,03$ ppm). Wir haben Ethanol gewählt, um den Effekt von Alkoholdämpfen, die in

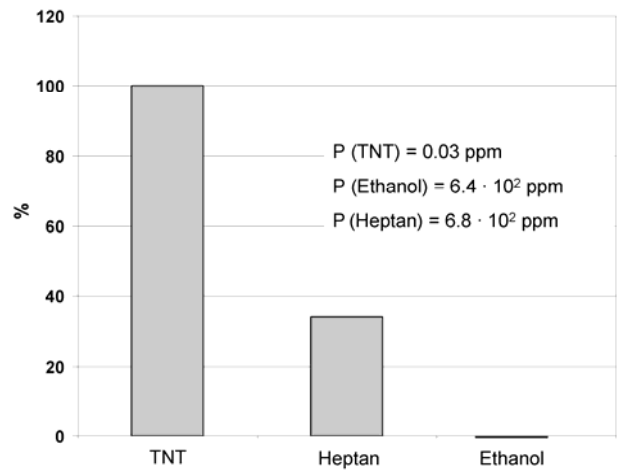


Abbildung 4. Relative Signalstärken für mit TiO₂-NTs bedeckte Cantilever gegenüber TNT, *n*-Heptan und Ethanol.

der Luft etwa von Flughäfen vorhanden sein könnten, zu untersuchen; Heptan wurde als häufiger Bestandteil von Kraftstoffen ausgewählt. Abbildung 4 zeigt die relative Signalstärke des Mikrocantileversystems auf diese drei Analyte unter denselben experimentellen Bedingungen wie zuvor. Für Ethanol beobachten wir keinerlei Resonanzfrequenzverschiebung, während diese für Heptan nur ein Drittel von derjenigen für TNT beträgt. Es ist bekannt, dass Nitroverbindungen eine starke Affinität für TiO₂ aufweisen; gemäß mehrerer Publikationen wurde TiO₂ bereits als Sensormaterial für NO₂-Gruppen angewendet.^[20,21] Die schwächere Reaktion auf die anderen Stoffe erklärt sich durch deren niedrigere Affinität gegenüber TiO₂ bei 50°C.

Hier haben wir gezeigt, dass die Leistung von Mikrocantilever-basierten Detektorsystemen durch deren dreidimensionale Nanostrukturierung wesentlich verbessert werden kann. Die Kombination aus einer geordneten dreidimensionalen Nanostruktur mit hoher Affinität für Sprengstoffe mit einem effizienten Transduktionssystem wie etwa einem Mikrocantilever stellt einen Durchbruch in der Sprengstoffdetektion in der Gasphase dar. Hier wird zum ersten Mal über die Funktionalisierung von Mikrocantilevern mit einer offenen, dreidimensionalen Nanostruktur, die von einem einzigartigen natürlichen Sensorsystem inspiriert wurde, berichtet.

Auch wenn diese Arbeit die Machbarkeit dieses vielversprechenden Ansatzes demonstriert, so ist doch weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeit nötig, um ein funktionierendes Detektorsystem zu bauen. Für die praktische Anwendung ist es äußerst wichtig, die Selektivität gegenüber anderen Arten von organischen Dämpfen in realen Atmosphären zu erhöhen sowie zwischen verschiedenen Sprengstoffen zu unterscheiden. Die Arbeit daran ist bereits im Gange; sie beruht auf der Funktionalisierung der Oberfläche der TiO₂-NTs mit spezifischen funktionellen Gruppen oder Biomolekülen. Das Endziel ist die Integration von verschiedenen funktionalisierten Mikrocantilevern in einer vielseitigen elektronischen Nase für die Anwendung im Sicherheitsbereich. Dank der thermischen Stabilität der TiO₂-NTs könnte die Zersetzung der adsorbierten Stoffe vorteilhaft für die Unterscheidung zwischen energetischen und „inerten“ Molekülen genutzt werden. Unser vielseitiger Ansatz zur Nanostrukturierung könnte auch für empfindliche Detektoren für andere Stoffe in sehr niedrigen Konzentrationen genutzt werden, etwa für die Erkennung organischer Schadstoffe.

Experimentelles

TiO₂-NTs für die Nanostrukturierung des Mikrocantilevers: Silicium-Mikrocantilever (TL-FM, Nanosensors) wurden zunächst jeweils 5 min in Aceton, Ethanol und ultrareinem Wasser gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet. Danach wurden sie schnellstmöglich am Probenhalter eines Gleichstrom-Magnetronspaltergeräts mit Titan-„Target“ (MaTeck, 99,99% Reinheit) befestigt. Das System wurde auf einen Druck von $4,8 \cdot 10^{-7}$ Pa gebracht und die Oberfläche 30 s lang mit einem Argonplasma geätzt. Danach wurde bei einer Argon-Flussgeschwindigkeit von 20 cm³/min und einer Stromstärke von 800 mA ein Titanfilm aufgebracht. Dabei waren die Proben auf 50°C aufgeheizt, und die Dauer wurde so gewählt, dass ein Film von etwa 1 µm Dicke erhalten wurde. Daraufhin wurden die mit dem Titanfilm beschichteten Mikrocantilever 3 min in Königswasser (HCl/HNO₃ 3:1) getaucht, mit Wasser gewaschen und wiederum im Stickstoffstrom getrocknet. Nach aufeinanderfolgenden Reinigungsschritten in Aceton, Ethanol und Wasser sowie Trocknung mit N₂ wurden die Proben in den Halter für die anodische Oxidation eingespannt. Diese wurde in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration mit einer Gegenelektrode aus Platin durchgeführt. Die elektrochemische Zelle aus Teflon befand sich in einem Kryothermostat, um die Temperatur des Elektrolyten während der Reaktion stabil bei (27±1)°C zu halten. Der Elektrolyt bestand aus Glycerin (Reinheit mind. 99,5%) mit Zusatz von 2 Vol.-% ultrareinem H₂O und 0,5 Gew.-% Ammoniumfluorid (Reinheit mind. 98%). Alle Chemikalien waren von Sigma–Aldrich und wurden ohne weitere Aufreinigung benutzt. Die Spannung zwischen den beiden Elektroden wurde mit 20 mV s⁻¹ von 0 auf 35 V erhöht und dann höchstens 2 h lang auf 35 V gehalten. Nach der Anodisierung wurden die Proben gründlich mit ultrareinem Wasser gewaschen, um Reste von Glycerin und Ammoniumfluorid zu entfernen, und schließlich unter einem sanften Stickstoffstrom getrocknet.

Erzeugung und Detektion von Sprengstoffdämpfen: Wir nutzten einen heizbaren Nanokalorimeter-Chip (Xensor Integration), um Impulse von kleinsten Spuren an Sprengstoffdämpfen unter kontrollierten und wiederholbaren Bedingungen zu erzeugen.^[22] Dazu wurde ein TNT-Mikrokristall auf den Chip gelegt und zunächst durch einen 100 ms langen Heizungsimpuls bei 100°C aufgeschmolzen, um eine Halbkugelform zu erhalten und für einen besseren thermischen Kontakt zur Membran des Nanokalorimeters zu sorgen (Abbildung 2 B). Die feste Sprengstoffprobe wurde unter einem Mikrocantilever-Sensor in einer konstanten Entfernung von 1700 µm angebracht; dieser befand sich im Messkopf eines Multimode-AFMs (Veeco), das mit einer Phasenregelschleife (PLL, Nanonis) gekoppelt war. Diese zeichnet die Resonanzfrequenz des Mikrocantilevers auf. Die Impulse von Ethanol- (Reinheit 99,9%) und *n*-Heptan-Dämpfen (Reinheit 99,7%, beide GPR Rectapur) wurden durch einen mit dem Analyt gesättigten Luftstrom (bei -12°C) erzeugt.

Eingegangen am 23. November 2011
veränderte Fassung am 15. März 2012
Online veröffentlicht am <?><?>

Stichwörter: Chemische Sensoren – Bioinspirierte Analyseverfahren
– Chemosensoren – Funktionalisierung von Mikrocantilevern –
Sprengstoffdetektion

- [1] a) K. M. Goeders, J. S. Colton, L. A. Bottomley, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 522; b) A. B. Boisen, S. Dohn, S. S. Keller, S. Schmid, M. Tenje, *Rep. Prog. Phys.* **2011**, *74*, 036101.
- [2] L. G. Carrascosa, M. Moreno, M. Alvarez, L. M. Lechuga, *TrAC Tends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 196.
- [3] a) J. J. Headrick, M. J. Sepaniak, N. V. Lavrik, P. G. Datskos, *Ultramicroscopy* **2003**, *97*, 417; b) D. Lee, E-H. Kim, M. Yoo, N. Jung, K-H. Lee, S. Jeon, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 113107.
- [4] D. S. Moore, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2499.
- [5] R. J. Colton, J. N. Jr Russel, *Science* **2003**, *299*, 2.
- [6] a) L. A. Pinnaduwege, A. Gehl, D. L. Hedden, G. Muralidharan, T. G. Thundat, R. T. Lareau, T. Sulchek, L. Manning, B. Rogers, M. Jones, J. D. Adams, *Nature* **2003**, *425*, 474; b) T. G. Thundat, US Patent 5918263 Lockheed Martin Energy Research Corporation, **1999**.
- [7] a) L. A. Pinnaduwege, V. Boiadjiev, J. E. Hawk, T. G. Thundat, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1471; b) G. M. Zuo, X. X. Li, Z. X. Zhang, T. T. Yang, Y. L. Wang, Z. X. Cheng, S. L. Feng, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 255501.
- [8] a) S. Banerjee, S. K. Mohapatra, M. Misra, I. B. Mishra *Nanotechnology* **2009**, *20*, 075502; b) M. Boehme, F. Voelklein, W. Ensinger *Sens. Actuators B* **2011**, *158*, 286.
- [9] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2904.
- [10] V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 921.
- [11] O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 592.
- [12] C. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15754.
- [13] a) J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7463; b) O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. LaTempa, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 731.
- [14] a) J. M. Macak, H. Tsuchiya, S. Berger, S. Bauer, S. Fujimoto, P. Schmuki, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 421; b) G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1291; c) T. Cottineau, I. Janowska, N. Macher, D. Bégin, M. J. Ledoux, S. Pronkin, E. Savinova, N. Keller, V. Keller, C. Pham-Huu, *Chem. Com.* **2012**, *48*, 1224.
- [15] K. Kalantar-Zadeh, A. Z. Sadek, H. Zheng, J. G. Partridge, D. G. McCulloch, Y. X. Li, X. F. Yu, W. Wlodarski, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *256*, 120.
- [16] J. F. Picimbon, *Médecine Sciences* **2002**, *18*, 1089.
- [17] A. P. Gershanik, Y. Zeiri, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12403.
- [18] E. L. Cussler, in *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, Ed. (Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1997**, pp 39)
- [19] J. C. Oxley, J. L. Smith, K. Shinde, J. Moran, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2005**, *30*, 127.
- [20] D. Wang, A. Chen, S.-H. Jang, H.-L. Yip, A. K.-Y. Jen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7269
- [21] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek, J. Dvorak, A. Maiti, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9597
- [22] N. Piazzon, M. Rosenthal, A. Bondar, D. Spitzer, D. A. Ivanov, *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, *71*, 114.