ulm university universität UUUIM



# Entwicklung von nanogoldbasierten Teststreifen zur Überwachung von Quecksilber in der Umwelt im Ultraspurenbereich

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

"Doktor der Naturwissenschaften" (Dr. rer. nat.)

Eingereicht von

Anna Mutschler

## 2021

Universität Ulm

Fakultät für Naturwissenschaften

Institut für Anorganische Chemie II

unter der Leitung von Prof. Dr. Mika Lindén

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Thorsten Bernhardt

Erstgutachter: Prof. Dr. Mika Lindén

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Kerstin Leopold

Tag der Promotion: 11.06.2021

## Zusammenfassung

Quecksilber stellt auf Grund seiner Verbreitung in der Natur ein gesundheitliches Risiko für den natürlichen Organismus dar. Es ist sowohl in der Luft, der Erde als auch im Wasser zu finden. Die im Wasser befindlichen Quecksilberspezies reichern sich zunächst in den Wasseralgen an. Diese dienen kleinen Fischen, welche wiederum größeren Fischen als Nahrung dienen. Am Ende der Nahrungskette steht der Mensch. Mit jedem Schritt zur höheren Hierarchie kommt es zu einer zunehmenden Anreicherung an Quecksilber im Organismus. Damit verbunden steigen die Risiken an Quecksilber verursachten Erkrankungen zu leiden. Um das Krankheitsrisiko für Mensch und Tiere zu senken ist eine strikte Überwachung der Quecksilberkonzentration in wässrigen Systemen zwingend notwendig. Die entsprechende Verschiffung der Wasserproben zu den untersuchenden Laboren ist sehr aufwändig und die Überprüfung im Ultraspurenbereich nicht zuletzt durch den Zusatz gefährlicher Chemikalien äußerst kontaminationsanfällig. Somit erweist sich ein portabler Teststreifen mit hoher Sensitivität im ng·L<sup>-1</sup>-Bereich ohne den Zusatz weiterer Chemikalien als enormer Vorteil. Mit dieser Motivation wurden in der vorliegenden Doktorarbeit mechanisch stabile Teststreifen entwickelt, deren Sensitivität im geforderten Bereich der Ultraspurenanalytik liegt. Dafür wurde ein Siliziumeinkristallwafer als stabiles Substrat gewählt, welches mit einer etwa 6 nm dicken homogenen Goldschicht bedampft wurde. Durch die anschließende thermische Behandlung Goldfilm wurde der zu Goldnanopartikeln mit einer Größe von etwa 30 nm umstrukturiert. Zur Stabilisierung der Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche wurden unterschiedliche homogene und mesoporöse Filme entwickelt und mittels Tauchbeschichtung auf das Substrat aufgebracht. Dadurch konnte ein relativ stabiles System generiert und die Untersuchungen in wässrigen Systemen gewährleistet werden. Als stabilisierende Deckschicht wurden mesoporöse Silika- und Titandioxidfilme und eine Kombination aus beiden Filmen hergestellt. Dabei sind die Silikafilme hochgeordnet und weisen eine sehr hohe Hydrophilie auf. Die Titandioxidfilme zeigen eine geringere Ordnung des

Porensystems und hydrophobe Oberflächeneigenschaften. Zudem können sie mittels UV-Licht Bestrahlung aktiviert und die Oberflächeneigenschaften damit Diese Aktivierungseigenschaft ermöglicht es den geändert werden. titandioxidhaltigen Filmen fest absorbierten Proteine, nach einer entsprechenden Oberflächenaktivierung, abzubauen. Somit ergibt sich für dieses Filme eine durch UV-Aktivierung selbstreinigende Oberfläche. Die Aktivierung der titandioxidhaltigen Filme wurde mittels Kontaktwinkeluntersuchung bestimmt. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht kommt es zur Ausbildung einer superhydrophilen Oberfläche und somit zur Abnahme der Kontaktwinkel mit Wasser. Dieser Prozess ist reversibel und nach etwa 2-3 d Lagerung im Dunklen ist die Filmoberfläche wieder ähnlich hydrophob wie zu Beginn der Messung. Zudem konnten verschiedene Anreicherungssensitivitäten für die drei Teststreifen, nach einer Anreicherung von 5 min in einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 10 ng·L<sup>-1</sup> in einem Probenvolumen von 6 mL und rühren bei 230rpm, bestimmt werden. Der Silikateststreifen ist dabei mit einer Anreicherung von etwa 13,3 pg·cm<sup>-2</sup> weniger sensitiv als der Titandioxidteststreifen mit etwa 20 pg·cm<sup>-2</sup>. Der Silika-Titandioxidfilm hingegen reichert bis etwa 30 Anwendungsdurchgängen nahezu linear an und pendelt sich anschließend auf eine Art Plateau ein. Dabei erreichte das Plateau die Sensitivität des Titandioxidteststreifens. Die ersten signifikanten Sensitivitätsabnahmen sind bei dem Silikafilm ab etwa 60 und bei den beiden anderen bei noch weiteren Anwendungszyklen erkennbar. Dabei ist bei den Querschnittsuntersuchungen eine deutliche Abnahme der Silikaschichtdicken bei dem Silikateststreifen und dem Silika Titandioxidteststreifen zu erkennen. Die Titandioxidfilme hingegen zeigen nach 90 Anwendungszyklen eine kaum merkliche Änderung in der Filmdicke. Auch die REM-Aufnahmen der Filmoberflächen der drei Filmtypen zeigen selbst nach 90 Zyklen weiterhin weitestgehend defektfreie Filmoberflächen.

ii

# Inhaltsverzeichnis

In	Inhaltsverzeichnisiii				
A	bkürzu	ingsverzeichnis v	ii		
Pı	robent	pezeichnung	٢i		
1	Ein	Einleitung			
	1.1	Sol-Gel-Prozess	1		
	1.1	.1 Tensid-basierte mesostrukturierte anorganische Materialien	7		
	1.1	.2 Pluronic <sup>®</sup> F-127	8		
	1.2	Tauchbeschichtung	9		
	1.2	.1 Einfluss der Luftfeuchtigkeit1	6		
	1.3	Entnetzung1	7		
	1.4	Titandioxid2	0		
	1.5	Quecksilber2	4		
	1.5	.1 Hg-Konzentrationsbestimmung in wässrigen Proben2	6		
	1.6	Proteinadsorption2	9		
	1.7	Kontaktwinkel3	3		
2	На	uptteil3	5		
	2.1	Zielsetzung3	5		
	2.2	Kurzfassung3	6		
	2.3	Systemaufbau3	8		
	2.4	Nasschemischer Ansatz4	1		
	2.5	Substratpräparation4	8		
	2.6	Partikelwachstums Ansatz5	2		
	2.7	Tauchbeschichtung	5		

	2.7.1	Silikafilm55
	2.7.2	Titandioxidfilm72
	2.7.3	Silika- und Titandioxid83
	2.8 Ко	ntaktwinkel
	2.8.1	Aktivierbarkeit91
	2.8.2	Proteinadsorption94
	2.9 Sta	bilitätstests
	2.9.1	Silikafilm106
	2.9.2	Titandioxid117
	2.9.3	Silika-Titandioxidfilm127
	2.10	Anreicherung mit Hg <sup>2+</sup> 137
	2.10.1	Leerproben137
	2.10.2	Silikafilm139
	2.10.3	Titandioxidfilm155
	2.10.4	Silika-Titandioxidfilm157
3	Zusam	menfassung
4	Experir	nenteller Teil
	4.1 Su	bstratvorbereitung163
	4.2 Sili	kafilme164
	4.2.1	Synthese des Sols164
	4.2.2	Tauchbeschichtung164
	4.3 Tit	andioxidfilme165
	4.3.1	Synthese des Sols165
	4.3.2	Tauchbeschichtung165
	4.3.3	Thermische Behandlung166
	4.4 Sili	ka-Titandioxidfilm166

	4.5	Ozc	onbehandlung167
	4.6	Anr	eicherungsversuche167
	4.6	.1	Konzentrationsabhängige Anreicherung167
	4.6	.2	Zeitabhängige Anreicherung168
	4.6	.3	Flächenabhängige Anreicherung168
	4.6	.4	ORMS-5
	4.7	Pro	teinadsorption169
	4.7	.1	Kontaktwinkel 169
	4.7	.2	UV-VIS
	4.7	.3	BCA-Kit
	4.7	.4	TXRF
	4.7	.5	Gelelektrophorese170
	4.8	Stal	bilitätsuntersuchungen172
	4.8	.1	Anwendungszyklen172
5	Che	emik	alienliste173
6	Ge	rätel	iste177
	6.1	.1	Anmerkungen179
7	An	hang	
	7.1	Silik	cafilm
	7.2	Anr	eicherung
	7.3	UV-	-Vorversuche
	7.4	Akt	ivierbarkeit193
	7.5	Pro	teinadsorption
	7.6	Stal	bilitätsuntersuchung201
	7.7	XPS	-Ergebnisse
	7.8	Auf	dampflehre216

-	7.9	Einspannhilfe2	18	
-	7.10	Luftfeuchtigkeitskammer2	18	
8	Abb	pildungsverzeichnis2	21	
9	Tab	ellenverzeichnis2	53	
10	Literaturverzeichnis257			
Pul	Publikationen			

# Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 1: Die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Ausgeschrieben	
AFS	<i>Atomic Fluorescence Spectrometry</i> (Atomfluoreszenzspektrometrie)	
APS	<b>A</b> mmonium <b>p</b> eroxodi <b>s</b> ulfat	
Au	<b>Au</b> rum (Gold)	
cm	Zentimeter	
d	<b>d</b> ay (Tag)	
DPBS	Dulbecco´s Phosphate Buffered Saline (phosphatgepufferte Salzlösung)	
FCS	<b>F</b> etal <b>c</b> alf <b>s</b> erum (Fötales Kälberserum)	
FIB-REM	Focused Ion Beam (fokussierter Ionenstrahl) Rasterelektronenmikroskop	
h	<i>hour</i> (Stunde)	
HCI	Salzsäure	
Hg	<b>H</b> ydrar <b>g</b> yrum (Quecksilber)	
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure	
k	Boltzmann-Konstante	

Kr	<i>Kryptos</i> (Krypton)
L	Liter
LOD	Limit of detection (Nachweisgrenze)
MilliQ water	Reinstwasser
min	<b>Min</b> ute
mL	Milliliter
mm	<b>M</b> illi <b>m</b> eter
MPTMS	(3- <b>M</b> ercapto <b>p</b> ropyl) <b>t</b> ri <b>m</b> ethoxy <b>s</b> ilan
ng	Nanogramm
nm	Nanometer
Ots	Octadecanthiol
pg	Pikogramm
Pt	<i>Platina</i> (Platin)
PMHS	Poly(methylhydrosiloxan)
REM	<b>R</b> aster <b>e</b> lektronen <b>m</b> ikroskop
rpm	<i>revolutions per minute</i> (Umdrehungen pro Minute)
S	second (Sekunde)

SDS-PAGE	<b>s</b> odium <b>d</b> odecyl <b>s</b> ulfate <b>p</b> olyacryl <b>a</b> mide <b>g</b> el	
	electrophoresis (Natriumdodecylsulfat-	
	Polyacrylamidgelelektrophorese)	
Si	<i>Silicium</i> (Silizium)	
Т	Temperatur	
TEM	<b>T</b> ransmissions <b>e</b> lektronen <b>m</b> ikroskop	
TEMED	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin	
TEOS	Tetraethylorthosilicat	
TRIS	Tris(hydroxymethyl)-aminomethan	
TXRF	Total reflection X-Ray Fluorescence (Totalreflexions-	
	Röntgenfluoreszenzanalyse)	
VEC		
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	
	(Rontgenphotoelektronenspektroskopie)	
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)	
Å	Ångström	
٥	Grad	
°C	Grad <b>C</b> elsius	
μg	Mikrogramm	
μL	Mikroliter	

Einleitung				
μm	Mikrometer			
θ	Theta			

## Probenbezeichnung

Tabelle 2: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Probenbezeichnung, wenn nicht anders beschrieben und deren Erklärungen

Bezeichnung	Erklärung	
Si-Wafer	P / Boron <100> Siliziumwafer	
Si-Wafer mit	P / Boron <100> Siliziumwafer (4 cm x 0,5 cm)	
Goldnanopartikeln	bedampft mit einer 6 nm Goldschicht und Entnetzung bei 270 °C für 2 h.	
SiO <sub>2</sub> -Film	P / Boron <100> Siliziumwafer (4 cm x 0,5 cm) mit	
	einem mittels Tauchbeschichtung aufgebrachten	
	etwa 100 nm dicken Silikafilm	
SiO <sub>2</sub> -Film mit	P / Boron <100> Siliziumwafer (4 cm x 0,5 cm)	
Goldnanopartikeln	bedampft mit einer 6 nm Goldschicht und Entnetzung	
	bei 270 °C für 2 h mit einem mittels	
	Tauchbeschichtung aufgebrachten etwa 100 nm	
	dicken Silikafilm	
TiO <sub>2</sub> -Film	P / Boron <100> Siliziumwafer (4 cm x 0,5 cm) mit	
	einem mittels Tauchbeschichtung aufgebrachten	
	etwa 90 nm dicken Titandioxidfilm	
TiO <sub>2</sub> -Film mit	P / Boron <100> Siliziumwafer (4 cm x 0,5 cm)	
Goldnanopartikeln	bedampft mit einer 6 nm Goldschicht und Entnetzung	
	bei 270 °C für 2 h mit einem mittels	
	Tauchbeschichtung aufgebrachten etwa 90 nm dicken	
	Titandioxidfilm	

SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Film	P / Boron <100> Siliziumwafer (4 cm x 0,5 cm) mit	
	einem mittels Tauchbeschichtung aufgebrachten	
	etwa 100 nm dicken Silika- und einem anschließend	
	aufgebrachten etwa 90 nm dicken Titandioxidfilm	
SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Film mit	P / Boron <100> Siliziumwafer (4 cm x 0,5 cm)	
Goldnanopartikeln	bedampft mit einer 6 nm Goldschicht und Entnetzung	
	bei 270 °C für 2 h mit einem mittels	
	Tauchbeschichtung aufgebrachten etwa 100 nm	
	dicken Silika- und einem anschließend aufgebrachten	
	etwa 90 nm dicken Titandioxidfilm	

Mesoporöse Materialien stellen mit ihren vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten ein interessantes und sich ständig weiter entwickelndes Forschungsgebiet dar. Die unterschiedliche Verwendbarkeit dieser Materialien wird bereits bei deren Herstellung mittels Sol-Gel-Prozess deutlich. Dieser und die Anwendungsbreite der Produkte soll im nachfolgenden Kapitel 1.1 näher erklärt werden.

## 1.1 Sol-Gel-Prozess

Mittels Sol-Gel-Prozess hergestellte Nanomaterialien haben ein breites Herstellungs- und Anwendungsspektrum.<sup>1</sup> Unter anderem finden sie interessante und vielseitige Anwendungen in der Nanomedizin<sup>2–6</sup>, als Sensoren<sup>7–11</sup> und als Biomaterialien<sup>12,13</sup>. Bereits seit den 1950er Jahren werden eine Vielzahl an Untersuchungen zum Sol-Gel-Prozess betrieben. In Abbildung 1 ist eine schematische Übersicht über die entsprechende Herstellungsvielfalt veranschaulicht.<sup>1</sup>



Abbildung 1: Schematische Übersicht unterschiedlicher Herstellungsmethoden des Sol-Gel-Prozesses. Entnommen aus Kroke, E. Precursortechnik-Molekülchemische Konzepte zur Darstellung nicht-oxidischer, keramischer Materialien durch Sol-Gel-Verfahren und Hochdrucksynthesen. (TENEA Verlag für Medien, 2004).<sup>1</sup>

Dabei ist ein Sol als eine kolloidale Suspension von festen Partikeln in einer Flüssigkeit zu verstehen.<sup>14</sup> Dabei handelt es sich bei Kolloiden um feste Partikel mit einem Durchmesser von 1–100 nm.<sup>15</sup> Bei kolloidalen Suspensionen sind die Gravitationskräfte vernachlässigbar klein im Vergleich zu den wirkenden Kräften in unmittelbarer Umgebung wie die Van der Waals Wechselwirkungen und die Oberflächenladung. Dabei folgen die Kolloide der Brownschen Molekularbewegung und stoßen mit Bestandteilen der Suspension zusammen.<sup>14</sup> Durch die Formation von Partikel und deren anschließenden Aggregation kann es zur Gelbildung kommen. Ein Gel ist definiert als ein Zweikomponenetensystem mit einer semifesten Natur, welche reich an Wasser ist. Als Gelpunkt (gel point) wird der Moment bzw. das Ausmaß der Reaktion bezeichnet, bei der die letzte Bindung des Partikelnetzwerks gebildet wird. Eine Möglichkeit der Gelierung ist die schnelle Verdampfung des leicht flüchtigen Lösungsmittels, wie es bei der Herstellung von Filmen oder Fasern der Fall ist. Die Ausbildung der Bindungsanordnung endet jedoch nicht am Gelpunkt, denn Teile des Gelnetzwerkes können so dicht aneinander gelangen, dass weitere Kondensationsreaktionen ermöglicht oder Bindungen geformt werden können. Des Weiteren befindet sich noch Sol in dem Gelnetzwerk, welches zu weiteren Reaktionen führt. Die Änderungen in der Struktur und den Eigenschaften nach der Gelierung werden als altern (aging) bezeichnet.<sup>14</sup>

In der Literatur<sup>16–19</sup> werden Sol-Gel-Prozesse beschrieben, die sich in den eingesetzten Edukten als auch in den entstandenen Produkten stark voneinander unterscheiden können. In dieser Arbeit ist jener Sol-Gel-Prozess zur Herstellung von oxidischen Materialien wie Silika und Titandioxid relevant. Dabei werden in einem Alkohol-Wasser-Gemisch Elementalkoxide oder aber auch Elementhalogenide vorgelegt. Dieses Gemisch reagiert über Hydrolyseund Kondensationsreaktionen zunächst zu einem Sol und wird anschließend zu einem Gel und im letzten Schritt werden sie zu oxidischen Materialien. Die diesem Prozess zu Grunde liegenden Reaktionsgleichungen sind im Folgenden veranschaulicht.<sup>1</sup>

2

$$R_{m}MX_{n} + H_{2}O \longrightarrow RmMX_{(n-1)}OH + HX$$

$$2 RmMX_{(n-1)}OH \longrightarrow R_{m}MX_{(n-1)}OMX_{(n-1)}R_{m} + H_{2}O$$

$$R_{m}MX_{(n-1)}OH + R_{m}MX_{n} \longrightarrow R_{m}MX_{(n-1)}OMX_{(n-1)}R_{m} + HX$$

Abbildung 2: Reaktionsschema des Sol-Gel-Prozesses mit den Teilreaktionen der Hydrolyse und Kondensation. In Anlehnung an Kroke, E. *Precursortechnik-Molekülchemische Konzepte zur Darstellung nicht-oxidischer, keramischer Materialien durch Sol-Gel-Verfahren und Hochdrucksynthesen.* (TENEA Verlag für Medien, 2004).<sup>1</sup>

Im Reaktionsschema in Abbildung 2 ist in der ersten Reaktionsgleichung die Hydrolysereaktion gezeigt. Dabei reagieren die eingesetzten Edukte wie Elementalkoxide (z.B. TEOS) oder Elementhalogenide (z.B. TiCl<sub>4</sub>) unter Einsatz von Wasser zu Hydroxyspezies welche wiederrum sehr reaktiv sind. Somit kommt es zur Kondensationsreaktion des Hydroxyprodukts mit sich selbst (vgl. zweite Zeile der Reaktionsgleichungen) oder einem weiterem Edukte (vgl. dritte Zeile der Reaktionsgleichungen) des Reaktionsgemisches und zur Bildung einer M-O-M-Verbindung unter Wasserabscheidung.<sup>1</sup> Durch Säure und Basen katalysierte Reaktionen kann sowohl die Hydrolyse- als auch die Kondensationsrate und die Struktur des Produktes beeinflusst werden. Säuren dienen zur Portionierung der anionischen Alkoxidgruppen wodurch bessere Abgangsgruppen entstehen und die Reaktionskinetik zunimmt wie in Abbildung 3 verdeutlicht wird.<sup>14</sup>

$$M - OR + H_3O^+ \rightarrow M^+ \stackrel{\frown}{\longrightarrow} O_{R}^{+} + H_2O$$

Abbildung 3: Generierung einer guten Abgangsgruppe mit hoher Reaktionskinetik durch eine säurekatalysierte Reaktion. In Anlehnung an Brinker, J. C. & Scherer, G. W. SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. (Academic Press Inc., 1990).<sup>14</sup>

Durch die in Abbildung 3 gezeigte säurekatalysierte Reaktion ist die Notwendigkeit einer Protonenübertragung über einen Übergangszustand nicht weiter gegeben. Durch die Zugabe von genügend Wasser kann die Hydrolyse beendet werden. Dabei können unterschiedliche Alkoxidliganden die Portionierung beeinflussen. Der entsprechende Trend ist in Abbildung 4 dargestellt.<sup>14</sup>



Abbildung 4: Einfluss der Alkoxidliganden auf die Portionierung bei einer säurekatalysierten Reaktion. In Anlehnung an Brinker, J. C. & Scherer, G. W. SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. (Academic Press Inc., 1990).<sup>14</sup>

Die Begünstigung der Protonierung von (a) nach (d) kann mit den unterschiedlich starken Partialladungen erklärt werden. Eine Übersicht dieser ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Partialladungen der unterschiedlichen Spezien. In Anlehnung an Brinker, J. C. & Scherer, G. W. SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. (Academic Press Inc., 1990).<sup>14</sup>

	δ (Τi)	δ (OR)
(a)	+ 0,70	- 0,01
(b)	+ 0,76	+ 0,22
(c)	+ 0,71	+ 0,04
(d)	+ 0,68	- 0,08

Die Bereitschaft zur Elektronenbereitstellung sinkt vom Alkoxy (d) über den Hydroxo (a) zum Oxo (b) Liganden. Dies kann der steigenden Partialladung der aufgelisteten Liganden in der Tabelle 3 entnommen werden. Daraus ergibt sich die bevorzugte Anlagerung der Reaktionspartner am Kettenende und somit wird bei der säurekatalysierten Kondensation ein wenig verzweigtes Polymer erhalten. Ist das Verhältnis von H<sup>+</sup> zu Ti sehr hoch, dann sinkt die Reaktionskinetik der Kondensation stark.<sup>14</sup> Für Silika können bei der Polymerisation drei pH-Bereiche unterteilt werden. Der Bereich < pH 2, zwischen pH 2–pH 7 und > pH 7. Im Bereich zwischen pH 1–pH 3 befinden sich der sogenannte *point of zero charge* (PZC), bei dem die Oberflächenladung Null ist und der *isoelektrische Punkt* (IEP), bei dem die elektrische Beweglichkeit der Partikel Null ist. Die wichtigsten pH-abhängigen Zusammenhänge beim Sol-Gel-Prozess sind in Abbildung 5 zusammengefasst.<sup>14</sup>



Abbildung 5: Stabilität des Sols und die Gelierzeit in Abhängigkeit vom pH-Wert für Silika. Reprinted from Publication Brinker, J. C. & Scherer, G. W. *SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* (Academic Press Inc., 1990).<sup>14</sup> Copyright © 1990 by Academic Press, Inc., with permission from Elsevier.

In Abbildung 5 ist im Bereich zwischen pH 2–pH 6 eine Abnahme der Gelierzeit zu erkennen. Somit kann angenommen werden, dass die Kondensationsrate proportional zur Hydroxidkonzentration ist. Daraus können die Reaktionen in Abbildung 6 formuliert werden.<sup>14</sup>



Abbildung 6: Angenommene Reaktionen bei einem pH-Wert von 2–7. In Anlehnung an Brinker, J. C. & Scherer, G. W. *SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (Academic Press Inc., 1990).<sup>14</sup>

Dabei sind die azidesten Silikatspezies diejenigen, welche in den höchstkondensierten Spezies vorliegen. Diese werden auch Abbildung 6 zu

folge bevorzugt deprotoniert. Somit erfolgt die Kondensation bevorzugt zwischen hochkondensierten und wenig kondensierten, also neutralen, Spezies. Damit ist die Bildungsrate von Dimeren gering aber die Weiterreaktion mit weiteren Monomeren zu Trimeren und anschließend zu Tetrameren ist hingegen bevorzugt. Das weitere Wachstum erfolgt durch Zugabe niedermolekularer Monomere oder durch Agglomeration der kondensierten Spezies zu Ketten und Netzwerken. Am isoelektrischen Punkt, an dem es keine elektrostatische Abstoßung der Partikel gibt, ist der Wachstums- und Agglomerationsprozess nicht voneinander zu unterscheiden und sie treten gemeinsam auf. Da die Löslichkeit von Silika in diesem pH-Bereich gering ist, stoppt das Wachstum bei einer Partikelgröße von 2–4 nm. In diesem Bereich wird die Löslichkeit und die partikelgrößenabhängige Löslichkeit stark reduziert.<sup>14</sup>

Bei der Polymerisation bei pH < 2 handelt es sich um einen metastabilen Bereich mit hohen Gelierungszeiten, dessen Polymerisationsrate proportional zur Oxoniumkonzentration ist. Die dafür angenommenen Reaktionen sind in Abbildung 7 gezeigt.



Abbildung 7: Vorgeschlagenes Reaktionsschema beim Sol-Gel-Prozess bei einem pH-Wert unter 2. In Anlehnung an Brinker, J. C. & Scherer, G. W. SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. (Academic Press Inc., 1990).<sup>14</sup>

Wie in Abbildung 7 zu erkennen ist durchläuft die Reaktion das Siliziumion als Zwischenprodukt. In Abwesenheit von Fluridionen weist Silika bei einem pH-Wert unter 2 nur eine sehr geringe Löslichkeit auf. Bei moderat sauren Lösungen zwischen pH 0 und pH 2 sollten die Silikaspezies nicht hoch ionisiert sein. Darum ist das gleichzeitige Auftreten der Formation und Aggregation der ersten Partikel sehr wahrscheinlich und der Einfluss der Reifung zum Partikelwachstum, nach dem die Partikel eine Größe von etwa 2 nm erreicht haben gering. Das Gelnetzwerk bildet sich durch die Zusammensetzung der primären kleinen Partikel aus. Spuren von F<sup>-</sup> oder die Zugabe von HF senken die Gelierzeit und führen zu ähnlichen Gelen, wie sie bei einem pH-Wert > 2 erhalten werden. Dabei sind F<sup>-</sup> und OH<sup>-</sup> etwa gleich groß und haben somit einen ähnlichen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten.<sup>14</sup> Weiter soll in Kapitel 1.1.1 auf ein Herstellungsverfahren von mesostrukturierten anorganischen Materialien unter Zuhilfenahme von Tensiden eingegangen werden.

#### 1.1.1 Tensid-basierte mesostrukturierte anorganische Materialien

Hierbei werden mesostrukturierte Materialien unter Einsatz von Tensiden hergestellt und sind im Bereich der Selbstorganisation von großer Wichtigkeit. Dabei sind Tenside amphiphil aufgebaut und können sich deswegen ohne weiteres Zutun unter anderem zu Mizellen anordnen. Bei der Herstellung von mesostrukturierten Materialien kommt es zu Aggregationen um die ausgebildete Tensidstruktur bedingt durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen im Gemisch und dem Tensid. In weiteren Reaktionen wie unter anderem Kondensationsreaktionen, kommt es zur Ausbildung von mesostrukturiertem Material mit einer flüssigkristallinen Tensidstruktur. Zuletzt wir das Tensid mittels Kalzinierung und somit entsprechender Temperaturzufuhr oder Extraktion entfernt. Dabei können bei der entsprechenden Herstellung weitestgehend zwei Methoden unterscheiden werden. Zum einen die Aggregation in Lösung und zum anderen die evaporation induced self-assambly (EISA) Methode. also die verdampfungsinduzierte Selbstorganisation. Zur Herstellung von dünnen Filmen eignet sich die EISA Variante und wird somit an dieser Stelle näher erklärt. Dabei enthält das Gemisch zur Herstellung des Beschichtungsfilms alle dafür notwenigen Bestandteile. Die Tensidkonzentration kann, anders als bei der Aggregationsmethode in Lösung bei der die Tensidkonzentration weit über der kritischen Mizellkonzentration (cmc) liegt, sowohl unterhalb als auch oberhalb der cmc liegen. Durch die Verdampfung des leicht flüchtigen Lösungsmittels während des Beschichtungsvorganges konzentrieren sich die Bestandteile auf und es kommt zur Aggregation dieser und zur Ausbildung von

7

geordneten Mesostrukturen. Dabei ist die schnelle Herstellung, im Vergleich zur Aggregation in Lösung, ein großer Vorteil dieser Methode.<sup>20</sup> Eine schematische Darstellung zur Herstellung von mesoporösen Materialien ist in Abbildung 8 visualisiert.



Abbildung 8: Schematische Darstellung der Herstellung von mesoporösem Material. Entnommen aus Lu, Y. Herstellung mesoporöser Materialien mithilfe von Tensid-Templaten: von anorganischen über hybride zu organischen Strukturen. *Angew. Chemie* **118**, 7826–7829 (2006).<sup>20</sup>

Häufig wird TEOS<sup>21–24</sup> als Präkursor eingesetzt, welches anschließend Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen durchläuft. Die Wahl des Tensides ist äußerst relevant und hat einen Einfluss auf die Porengröße und deren Anordnung. In der Literatur sind diverse Tenside zur Verwendung bei Sol-Gel-Prozessen bekannt. So werden unter anderem ionische Tenside wie der bekannte Vertreter der Alkyltrimethylammoniumbromide CTAB<sup>25–27</sup> und nichtionische Polymere<sup>28–30</sup> verwendet. Dabei führt der Austausch dieser Tenside gegeneinander zu einer Änderung der Porengröße des Systems von klein für die Alkylammoniumtenside zu groß für die nicht-ionischen Polymertenside.<sup>30</sup> Das in dieser Arbeit verwendete Tensid gehört der Gruppe der Triblockcopolymere-PEO-PPO-PEO an und wird im Folgenden Kapitel 1.1.2 genauer erläutert.

### 1.1.2 Pluronic<sup>®</sup> F-127

Bei Pluronic<sup>®</sup> F-127 handelt es sich um einen Markennamen von BASF, unter welchem ein nicht-ionisches polyoxameres Tensid zu verstehen ist. Es ist als Triblockcopolymer Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Polyoxyethylen mit einem 2:1 Verhältnis von PEO zu PPO aufgebaut.<sup>31</sup> Es kann auf Grund seiner unterschiedlich hydrophilen Bestandteilen in wässriger Lösung Mizellen Bilden. Dabei stellt das Polyethylenoxid den hydrophilen und das Polypropylenoxid den hydrophoben Teil dar.<sup>32</sup> Die Strukturformel des Pluronic<sup>®</sup> F-127 ist in Abbildung 9 veranschaulicht.



Abbildung 9: Strukturformel des Pluronic<sup>®</sup> F-127 mit hydrophilen (blau und x = 106) und hydrophoben Teil (orange und y = 70). In Anlehnung an Butt, A. M. *et al.* In Vitro Characterization of Pluronic F127 and D-Tocopheryl Polyethylene Glycol 1000 Succinate Mixed Micelles as Nanocarriers for Targeted Anticancer-Drug Delivery. J. Nanomater. **112**, (2012) und Zhao, D. *et al.* Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures \*\*. Adv. Mater. **10**, 1380–1385 (1998).<sup>33,34</sup>

In Abbildung 9 sind in blau die hydrophilen und in orange die hydrophoben Pluronic<sup>®</sup> F-127 Bestandteile des dargestellt. Im Vergleich 711 niedermolekularen Tensiden können Blockcopolymere abhängig von ihrem molekularen Gewicht, der Blockgröße, die Lösungsmittelzusammensetzung und der Temperatur, unterschiedlichste Formen bilden. Dabei ist die Konsistenz niedermolekularen Pluronics ein viskoses Öl oder Paste und der hochmolekulare ein amorpher Feststoff und somit leichter händelbar. Viele dieser Blockcopolymere bilden in wässriger Lösung sphärische Mizellen. Bei höheren Konzentrationen jedoch können sich die Blockcopolymere über Selbstanordnung zu lyotropen Flüssigkristallen anlagern.<sup>35</sup> Abhängig von der Anordnung der Mizellen könne unterschiedliche Mesostrukturen entstehen. Dabei führen sphärische Mizellen zu kubischen Strukturen mit u.a. Im3m oder Pm3m Raumgruppen. Zylindrische Mizellen hingegen können zu 2D als auch 3D hexagonalen Anordnungen mit Raumgruppen wie p6mm und P6<sub>3</sub>/mmc führen. Für das Pluronic<sup>®</sup> F-127 kann sowohl eine kubische als auch eine 3D hexagonale Anordnung erhalten werden.<sup>34</sup> Nach dem in Kapitel 1.1 und Kapitel 1.1.2 der Sol-Gel-Prozess und die Wichtigkeit der Wahl des passenden Tensids beschreiben wurden, soll nun im folgenden Kapitel 1.2 näher auf die Tauchbeschichtung zur Aufbringung des Sol eingegangen werden.

### 1.2 Tauchbeschichtung

Einer der wichtigsten technologischen Aspekte des Sol-Gel-Prozesses ist die Möglichkeit der Gelierung, somit kann das flüssige Sol hervorragend zur Herstellung von dünnen Filmen genutzt werden. Dabei werden verbreitete Prozesse zur Filmherstellung verwendet, wie unter anderem die Beschichtung mittels sprühen<sup>36,37</sup>, rotieren<sup>38–40</sup> oder eintauchen<sup>41–43</sup>. Im Vergleich zu konventionellen Methoden der Herstellung dünner Filme, wie bedampfen oder sputtern, hat die Beschichtung mittels Sol-Gel-Prozess einige große Vorteile. Zum einen wird bei dem Sol-Gel basierten Prozess der Beschichtung weniger Ausrüstung benötig, wodurch sich eine relativ günstige Methode ergibt. Zum anderen ist eine gezielte Kontrolle der Mikrostruktur möglich. Dabei können sowohl das Porenvolumen und die Porengröße als auch die Oberfläche kontrolliert werden. <sup>14</sup> Der Prozess der Tauchbeschichtung kann in fünf Schritte eingeteilt werden. Zunächst muss das zu beschichtende Substrat eingetaucht werden. Darauf folgt eine anfängliche aufwärts Bewegung, eine Abscheidung und Abtropfen vom Substrat und zuletzt das Verdampfen des Lösungsmittels. Die einzelnen Schritte sind zur Verdeutlichung in Abbildung 10 dargestellt.<sup>14</sup>



Abbildung 10: Veranschaulichung der einzelnen Teilschritte der Tauchbeschichtung. Reprinted from Publication Brinker, J. C. & Scherer, G. W. *SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* (Academic Press Inc., 1990).<sup>14</sup> Copyright © 1990 by Academic Press, Inc., with permission from Elsevier.

In Abbildung 10 sind die einzelnen Teilschritte der Tauchbeschichtung dargestellt. Dabei wird ist in Abbildung 10 (a) das Eintauchen des Substrates in

Beschichtungsgemisch und in Abbildung 10 (b) die das anfänglich Aufwärtsbewegung zur Entfernung des Substrates aus der Beschichtungslösung. In Abbildung 10 (c) ist die Abscheidung und das anfängliche Ablaufen und in Abbildung 10 (d) das restliche Ablaufen des Gemisches dargestellt. In Abbildung 10 (e) ist die Verdampfung der leicht flüchtigen Lösungsmittel und in Abbildung 10 (f) die Durchgängigkeit des Beschichtungsprozesses gezeigt. Wodurch eine Abtrennung des Eintauchschrittes den darauffolgenden möglich von ist. Bei der Tauchbeschichtung wird das Substrat zunächst in die vorgelegt Flüssigkeit eingetaucht. Anschließend wird die innere Schicht mit dem Substrat nach oben gezogen, wobei die äußere Schicht in das Bad zurückfließt.<sup>14</sup> Die Beschichtung mittels Tauchtechnik stellt eine Möglichkeit dar homogene Filme auf unterschiedlichen Substraten zu ermöglichen. Dabei wird das Substrat in ein zuvor vorbereitetes Sol getaucht und bei einer gewählten, gleichbleibenden Geschwindigkeit wieder herausgezogen. Somit zählt es zu den "Liquid deposition processes", also einer Abscheidungsmöglichkeit ausgehend von Flüssigkeiten.<sup>44</sup> Bei der Tauchbeschichtung ist die Geschwindigkeit, mit der das Substrat wieder aus dem Sol gezogen wird, von großer Bedeutung. Faustini et al.44 befassten sich unter anderem mit dieser Thematik und machen hierbei drei Einteilungen. Zum einen berichten sie über das Kapillaritätsystem, welches für kleine Ziehgeschwindigkeiten beschrieben wird. Dabei ist die Verdampfung des Lösungsmittels schneller ist als die Bewegung der Trocknungslinie. Somit kommt es zu einer kontinuierlichen Solzufuhr oberhalb des Meniskus auf Grund von Kapillarkräften. Zum andern kann neben der Ausbildung eines Films, dessen Formation vorwiegend auf Kapillarkräften basiert noch das Gegenstück dazu beschrieben werden. Die Bildung eines Films auf Grund von Ablaufeffekten des Lösungsmittels. Dieses ablaufdirigierte System wird für schnelle Ziehgeschwindigkeiten mit der folgenden Landau-Levich-Gleichung (1) beschrieben<sup>44</sup>

$$h_s = \frac{0.94 \, \eta_s^{2/3}}{\gamma_s^{1/6} (\rho_s \cdot g)^{1/2}} u^{2/3}.$$
 (1)

11

Mit der Viskosität  $\eta_s$ , der Oberflächenspannung  $\gamma_s$  und der Dichte $\rho_s$  der verwendeten Flüssigkeit und der Gravitationskonstante. Hierbei wird von der anfänglichen Zusammensetzung der verwendeten Flüssigkeit ausgegangen und diese als Newtonsche Flüssigkeit angenähert. Da es während des Dipdurchgangs aber zu Verdampfung des Lösungsmittels und somit Änderungen in der Oberflächenspannung und Viskosität kommt, handelt es sich hierbei um eine Näherung. Die Verdampfung kann durch Einführung der materialabhängigen Konstante  $k_i$  berücksichtigt und die physikochemischen Konstanten in der Konstanten D zusammengefasst werden. Daraus erhält man die endgültige Filmdicke<sup>44</sup>

$$h_0 = k_i \cdot D \cdot u^{2/3} \tag{2}$$

unter nicht Berücksichtigung der erwähnten verdampfungsabhängigen Parameter.<sup>44</sup> Unabhängig von u muss D konstant sein und kann aus den bekannten  $k_i$  Werten und den ermittelten Filmdicken  $h_0$  für jede Ziehgeschwindigkeit bestimmt werden. Als drittes Modell wird eine Mischung aus den beiden zuvor vorgestellten Kapillar- und Ablaufmodell beschrieben.<sup>44</sup> Entsprechende Darstellungen zum Kurvenverlauf der Modelle sind in Abbildung 11 dargestellt.



Abbildung 11: a) Filmdicke abhängig von der Ziehgeschwindigkeit. b)  $h_0/k_i$  gegen 1/u Auftragung und c) D gegen u Auftragung. Entnommen aus Faustini, M., Louis, B., Albouy, P. A., Kuemmel, M. & Grosso, D. Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7637–7645 (2010).<sup>44</sup>

In Abbildung 11 ist der Zusammenhang zwischen D und u dargestellt. Bei hohen Ziehgeschwindigkeiten, bei denen das Abfließen der verwendeten Flüssigkeit für die Filmformation entscheidend ist, ist D nahezu konstant. Für die höchsten Ziehgeschwindigkeiten kann eine geringe Abnahme beobachtet werden.<sup>44</sup> Als nächstes soll näher darauf eingegangen werden, wie es bei der Tauchbeschichtung zur Ausbildung eines Films kommt. Dabei rücken durch das Verdampfen des Lösungsmittels die im Sol enthaltenen festen Bestandteile näher zusammen wodurch die Teilchenkonzentration steigt. Daraus resultieren anziehende Wechselwirkungen und es kommt zur Aggregationen der Partikel, einer Gelierung.45 Die detailliert eines gefolgt von Herstellung Beschichtungsfilms basierend auf einem Sol kann mit Hilfe der Abbildung 12 genauer veranschaulicht werden.



Abbildung 12: Filmformation mittels Tauchbeschichtung mit Hilfe eines Sols. Entnommen aus Schmidt, H. K. Das Sol-Gel-Verfahren. *Chemie Unserer Zeit* **3**, 176–184 (2001).<sup>45</sup>

In Abbildung 12 ist die Ausbildung eines Beschichtungsfilms an einem Substrat mittels Tauchbeschichtung verdeutlicht.<sup>45</sup> Während des Verdampfungsvorganges der Filmformation mittels Tauchbeschichtung werden fünf Schritte unterschieden.<sup>46</sup> Diese sind schematische in Abbildung 13



Abbildung 13: Schematische Darstellung der fünf Trocknungsstufen bei der Herstellung von Filmen mittels Tauchbeschichtung. Adapted with permission from Crepaldi, E. L. et al. Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO<sub>2</sub>. *Am. Chem. Soc.* **125**, 9770–9786 (2003).<sup>46</sup> Copyright (2003) American Chemical Society. <u>https://doi.org/10.1021/ja030070g</u>.

In Abbildung 13 sind die einzelnen Stufen dargestellt, die von einem Film nach der Tauchbeschichtung während der Trocknung durchlaufen. Dabei wurde in Abbildung 13 im Vergleich zu Abbildung 12 zusätzlich ein Tensid verwendet.

Hierbei ist im Bereich 1 eine starke Abnahme der Filmdicke zu erkennen. Dies kann auf die Verdunstung des ethanolreichen Dampfes zurückgeführt werden, welcher aus dem Ethanol-Wasser-HCl-Gemisch abdampft. Der Bereich 2 wird nur bei relativen Luftfeuchtigkeiten von ≥ 45 % beschrieben. Dabei kommen im Bereich 2 Wasser und HCl Dämpfe dazu, wodurch eine langsamere Verdampfung im Vergleich zu Bereich 1 beobachtet wird auf Grund er Wasserdiffusion aus der Umgebung in den Film. Bereich 3 stellt die Trocknungslinie dar, nach der sich die Filmdicke nicht mehr ändert. In diesem Bereich liegen ungeordnete Mesostrukturen vor. Die Mizellen haben sich bereits gebildet und das restliche Lösungsmittel im Film, welches hauptsächlich Wasser ist, sorgt für eine hohe Beweglichkeit. Im Bereich 4 organisieren sich die mizellaren Aggregate und richten sich aus. Dieser Vorgang resultiert in einem Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Struktur, in diesem Fall zur kubischen Anordnung. Die resultierende Anordnung hängt von mehreren Parametern wie dem Tensid und der Solkonzentration ab. Im Bereich 5 entweicht das restliche Wasser und HCl vom Film, dadurch kommt es zu weiteren Kondensationsreaktionen und somit zur Stabilisierung und Verengung der Struktur und damit zur triklinischen Anordnung.<sup>46</sup> Weiter wird in der Literatur<sup>47</sup> bei der Trocknung von dünnen oxidischen Filmen das Durchlaufen mehrerer Anornordnungsphasen genauer beschrieben. Dabei hat die Verdampfung von Ethanol und anschließend Wasser einen großen Einfluss auf die Entwicklung der Phasen. An der Grenzfläche zwischen der Luft und dem Film kommt es somit zu einer fortschreitenden Konzentrationszunahme der nicht flüchtigen Komponenten wie dem Tensid und den Silikaoligomeren. Diese Verdampfungsvorgänge haben einen Einfluss auf die Morphologie und Anordnung der Mizelle. Da die Grenzfläche zwischen der Luft und dem Film am konzentriertesten ist, sollte hier als erstes die Mizellisation stattfinden. Auf diese Weise wird zunächst eine dünne lamellare Phase ausgebildet. Dabei sind auch desorganisierte Mizellen vorhanden. Beginn Durch die zu Selbstorganisation der Mizellen wird anschließend eine kompakte 3Dhexagonale Mesophase gebildet. Daraufhin kommt es durch Umlagerungsvorgängen zu einer kompakten kubischen Struktur. Dabei ist es

15

sehr unwahrscheinlich, dass sich die 3D-hexagonale Zwischenstufe aus den lamellaren Bereichen umwandelt. Somit wäre die Bildung einer aus zylindrischen Mizellen angeordneten 2D-hexagonalen Phase denkbar.<sup>47</sup> Eine Veranschaulichung der beschriebenen Vorgänge ist in Abbildung 14 dargestellt.



Abbildung 14: Schematische Darstellung der Umwandlung von lamellar zu 2D-hexagonal und 3D-hexagonal und schließlich zu einer kompakten kubischen Struktur mit zunehmender Zeit. Entnommen aus Grosso, D., Babonneau, F., Soler-Illia, G. J. d. A. A., Albouy, P. A. & Amenitsch, H. Phase transformation during cubic mesostructured silica film formation. *Chem. Commun.* **2**, 748–749 (2002).<sup>47</sup>

In Abbildung 14 ist eine schematische Darstellung der vorkommenden Phasen während des Trocknungsprozesses eines dünnen Filmes dargestellt. Dabei kommt es in der Zeit von 15–20 s zu einer Koexistenz der beschriebenen (lamellaren, 2D-hexagonalen, 3D-hexagonalen und kubischen) Phasen. Dabei wird die kubische Phase bei höheren Tensidkonzentration gebildet als die 3Dhexagonale und bei geringeren als die 2D-hexagonale und lamellare Phase.<sup>47</sup>

### 1.2.1 Einfluss der Luftfeuchtigkeit

In vielen Literaturen<sup>28,44,48</sup> wird die Bildung von Filmen ausgehend von Pluronic<sup>®</sup> F-127 als Tensid beschrieben, jedoch ohne Angaben der entsprechenden Luftfeuchtigkeit. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Ausbildung des Porensystems ist jedoch Literaturbekannt. So wird in der Literatur<sup>49</sup> unter anderem der Zusammenhang der erhaltenen Porenordnung bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten zwischen 9 % und 85 % untersucht. Dabei wird das Tensid Pluronic<sup>®</sup> P-123, welches wie Pluronic<sup>®</sup> F-127 ein Triblockcopolymer darstellt, jedoch einen geringeren hydrophilen Anteil hat verwendet. Bei der Herstellung der Silikafilme aus unterschiedlichen Sols und Luftfeuchtigkeiten konnten bei den höchsten Luftfeuchtigkeiten vermehrt geordnete Poren über weite Bereiche aber auch Schlieren festgestellt werden. Bei hohen Luftfeuchtigkeiten ist das Schwellen der hydrophilen Gruppe höher als bei geringen Luftfeuchtigkeiten, wodurch es vermehrt zu sphärischen Anordnungen kommt.<sup>49</sup> Auch laut den Forschungsergebnisse von Sanchez et al.<sup>50</sup> ist die Luftfeuchtigkeit relevant bei der Ausbildung des Porensystems. Dabei wurden zur Herstellung von dünnen Silikafilmen Ethanol und Wasser als Lösungsmittel und CTAB als Tensid eingesetzt. Dabei konnte bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 20 % die Ausbildung von einer kaum geordneten Oberfläche festgestellt werden. Die Verdopplung der relativen Luftfeuchtigkeit hingegen führte zu einem geordneten System (P6m) und die Erhöhung auf 70 % sogar zu einer kubischen (Pm3n) Anordnung. Die Ausbildung der kubischen Anordnung bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit wird durch die Energieminimierung im Vergleich zur P6m Anordnung argumentiert. Andersherum kommt es bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten bevorzugt zur P6m Anordnung.<sup>50</sup> Auch in der Literatur<sup>51</sup> wird zur Herstellung eines mesoporösen Filmes mit kubischer Anordnung mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> eine relative Luftfeuchtigkeit von 68 % ± 2 % verwendet. Eine niedrigere relative Luftfeuchtigkeit von etwa 29 % ± 2 % führt demnach zu einer 2-D hexagonalen Phase.<sup>51</sup> Im nächsten Kapitel 1.3 soll auf die Entnetzung von Filmen auf Substraten und der damit verbundenen Partikelbildung näher eingegangen werden.

### 1.3 Entnetzung

Die Entnetzung von dünnen Metallfilmen kann einen beabsichtigten aber auch unerwünschten nebensächlich ablaufenden Prozess darstellen. Dabei wird in der Literatur<sup>52,53</sup> die Umformung von dünnen Filmen mittels Hitzeeinwirkung zu inselähnlichen Strukturen auf Grund ihrer Metastabilität beschrieben.<sup>52,53</sup> Die dahinter steckende Triebkraft ist die Minimierung der Gesamtenergie der freien Oberfläche des Substrates und Filmes als auch die Energieminimierung der Grenzfläche zwischen dem Substrat und Film. Dieser Entnetzungsvorgang kann bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur erfolgen, während

sich der zu entnetzende Film in einem festen Zustand befindet. Dabei ist entsprechende Filmdicke relevant. Mit abnehmender Filmdicke steigt die Triebkraft der Entnetzung, sie wird beschleunigt und somit sinkt die benötigte Temperatur für diesen Prozess. Dabei wird für einen 10 nm dicken Goldfilm eine Entnetzungstemperatur von etwa 150°C und für einen 20 nm dicken Goldfilm von etwa 350°C beschrieben. Die weitere Zunahme der Goldfilmdicke auf 50 nm führte zu einer Entnetzungstemperatur von etwa 525°C. Eine Verdoppelung der Goldfilmdicke auf 100 nm führte zu einer relativ geringen Zunahme der Entnetzungstemperatur auf etwa 700°C. Je dünner der Goldfilm war, desto weniger Wärmezufuhr war notwendig, um die Entnetzung herbeizuführen.<sup>54</sup> In der Literatur<sup>52</sup> wird die Entnetzung unterschiedlich dicker Goldfilme auf Siliziumsubstraten bei 950°C und 10 min beschrieben. Die daraus erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 15 zusammengestellt.



Abbildung 15: Entnetzung unterschiedlich dicker Goldfilme auf einem Siliziumsubstrat bei 950°C für 10 min, mit einem ursprünglich (a) 3 nm (b) 10 nm und (c) 20 nm dicken Goldfilmen. Verändert aus Müller, C. M., Mornaghini, F. C. F. & Spolenak, R. Ordered arrays of faceted gold nanoparticles obtained by dewetting and nanosphere lithography. *Nanotechnology* **19**, (2008).<sup>52</sup> Mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing, Ltd. DOI: <u>10.1088/0957-4484/19/48/485306</u>. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

In Abbildung 15 ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der ursprünglichen Goldfilmdicke und der Goldpartikelgröße nach dem Entnetzungsprozess bei 950°C für 10 min zu erkennen. Je dicker der Goldfilm war, desto größer sind die nach der Entnetzung erhaltenen Goldpartikel.<sup>52</sup> Dabei werden beim Entnetzungsvorgang das Durchlaufen von mindestens drei abgrenzbaren Stufen, der Lochausbildung, dem Lochwachstum und dem Prall- und Bänderaufbruch, beschrieben. Da zylindrische Anordnungen relativ instabil sind, kommt es durch Störungen zu einer sphärischen Anordnung bei der kontinuierlich die freie Energie des Systems abnimmt. Dies ist unter der Bezeichnung Rayleigh-Plateau Instabilität bekannt. Dahingegen sind planare

Oberfläche mit einer isotropen Oberflächenenergie sehr stabil gegen Störgrößen. Somit wäre ein unendlich großer Film ohne Defektstellen und einwirkenden Stress mit einer isotropen Oberflächenenergie stabil gegen alle Störungen mit einer kleineren Amplitude als die Filmdicke. Dies ist selbst dann der Fall, wenn die Gleichgewichtsform des Films die einer Insel ist. Somit befindet sich der Film in einer metastabilen Form. Falls bereits Löcher im Film existieren, die groß genug sind, um zu wachsen und keine neuen Löcher gebildet werden, dann wird die Entnetzungsrate von der Anzahl der Löcher und deren Wachstumsgeschwindigkeit dirigiert. Hat sich ein Loch mit einer kritischen Größe gebildet, dann kommt es zum Rückgang der Kapillarkräfte an den Kanten und somit zum Wachstum des Loches. Das Lochwachstum führt zu Kanten, welche in fadenförmige Stränge gebrochen werden können. Die entstandenen Stränge haben Radien die mit der der Filmdicke einhergehen.<sup>54</sup> Da in dieser Arbeit die verwendeten Substrate mit einer entnetzten Goldschicht versehen und anschließend mittels Tauchbeschichtung unterschiedliche Schutzschichten aufgebracht werden sollen, wird als nächstes in Kapitel 1.4 Titandioxid als weiteres Deckmaterial beschrieben.

### 1.4 Titandioxid

Die Anwendungsbreite von Titandioxid ist sehr vielseitig und groß. Deswegen kommt es unter andern in Weißpigmenten<sup>55–57</sup>, Solarzellen<sup>58–60</sup>, bei Beschichtung zum Korrosionsschutz<sup>61,62</sup> und als Photokatalysator<sup>63–66</sup> zum einsatz.<sup>67</sup> Des Weiteren können beim Titandioxid drei Hauptmodifikationen unterschieden werden. Diese sind Anatas, Rutil und Brookit, welche dieser Modifikationen während einer Synthese ausgebildet wird ist stark temperaturabhängig.<sup>46</sup> Zudem kann auch eine bereits bestehende Anatasmodifikation durch ausreichende Wärmezufuhr in Rutil umgewandelt werden.<sup>68,69</sup> Dabei bildet Rutil die stabilste Modifikationen dar.<sup>70,71</sup> Begründet werden kann dies mit der Paulischen Regel. Jedoch ist der Übergang von der Anatas- in die Brookitmodifikation von einigen Parametern, wie der Temperatur, der Lagerzeit und des Wassergehaltes während der Lagerung,

20
abhängig.<sup>70</sup> Dennoch sind die Anatas und Rutil Modifikation die am häufigsten vorkommenden und für photokatalytische Anwendungen relevanteren, mit Anatas als relevanteste Modifikation.<sup>69</sup> Dabei ist der Aufbau dieser drei Modifikationen relevant. Die entsprechenden Einheitszellen sind in Abbildung 16 zusammengefasst.



Abbildung 16: Die jeweiligen Elementarzellen der drei Titandioxidmodifikationen, mit a) Rutil, b) Brookit und c) Anatas. Entnommen aus Winkler, J. Titandioxid. (Vincentz Network, Hanover, Germany, 2013).<sup>71</sup>

Mit Hilfe der Abbildung 16 kann sowohl die Rutil- als auch die Anatas Modifikation ein tetragonales Kristallsystem und dem Brookit ein orthorhombisches mit den Schönflies Punktgruppen D<sub>4h</sub> (für Rutil und Anatas) und D<sub>2h</sub> (für Brookit) zugeordnet werden. Zudem weißt Rutil die größte Härte und Dichte auf im Vergleich zu Anatas und Brookit.<sup>71</sup> Auf Grund des Aufbaus der unterschiedlichen Modifikationen, weist Anatas eine geringere Exzitonband Entfernung auf als die Rutil Modifikation. Dabei wird für Anatas eine Bandlücke von etwa 3,2 eV bei RT beschrieben.<sup>72</sup> Titandioxid ist mit seinen Eigenschaften und des relativ günstigen Anschaffungspreis eine sehr gut geeignete photokatalytische Verbindung. Nicht nur wegen seiner hohen chemischen Stabilität, sondern vor allem wegen den während der Aktivierung entstehenden Elektronen-Loch-Paaren. Dabei sind die entstandenen Löcher stark oxidierend und die Elektronen entsprechend reduzierend.<sup>73</sup> Durch die Bestrahlung von Titandioxid, mit energiereichem UV-Licht mit einer Wellenlänge  $\lambda$  < 380 nm, wird ein solches Elektronen-Loch Paar im Leitungsbzw. Valenzband generiert. Die entstandenen freien Elektronen und Löcher stehen nun für weitere Redoxreaktionen zu Verfügung und können zu katalytischen Oberflächenreaktionen führen.<sup>74</sup> Eine entsprechende Visualisierung dieses Prozesses ist in Abbildung 17 dargestellt.



Abbildung 17: Übersicht einer Elektronen-Loch-Paar Bildung und den anschließend potenziell ablaufenden Reaktionen. Entnommen aus Mills, A. & Hunte, S. Le. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C* **108**, 1–35 (2000).<sup>75</sup>

Bei der Abbildung 17 handelt es sich um eine schematische Darstellung der ablaufenden Schritte nach der Exziton Bildung. Wie dabei zu erkennen ist kann es zu einer Rekombination an (a) der Materialoberfläche oder (b) in der Materialmenge des Halbleiters kommen. Außerdem kann es zur Reduktion eines Akzeptors durch die erzeugten Elektronen (c) und zur Oxidation eines Donors verursacht durch die entstandenen Löcher (d) an der Materialoberfläche kommen.<sup>75</sup> Ein markantes Indiz für eine aktivierte Änderung Titandioxidoberfläche, ist signifikante eine der Oberflächeneigenschaften. Dadurch kommt es zu einer hydrophileren Oberfläche des entsprechenden Materials. Dies kann mittels abnehmender Wasserkontaktwinkel mit steigender Aktivierungszeit belegt werden.<sup>74,76–78</sup> Ein möglicher Grund für die Ausbildung einer superhydrophilen Oberfläche nach der Bestrahlung des Halbleiters mit UV-Strahlen, könnte die Bildung von Sauerstofffreistellen sein, welche zu einer Dissoziation des Wassers führen kann.<sup>67</sup> Weiter wird angenommen, dass es auf Grund der Bestrahlung zu einer Reduktion des an der Oberfläche befindenden Ti<sup>4+</sup> zu Ti<sup>3+</sup> kommt. Als Folge kommt es zu den bereits erwähnten Sauerstofffreistellen und zu einer dissoziativen Wasseradsorption an der Freistelle.<sup>79</sup> Eine entsprechende Darstellung ist in Abbildung 18 veranschaulicht.



Abbildung 18: Schematische Darstellung der Wasseranlagerung an einer (100) und einer (110) Titandioxidoberfläche. Adapted with permission from Henderson, M. A. Structural Sensitivity in the Dissociation of Water on TiO 2 Single-Crystal Surfaces. *Langmuir* **12**, 5093–5098 (1996).<sup>80</sup> Copyright (1996) American Chemical Society. <u>https://doi.org/10.1021/la960360t</u>.

In Abbildung 18 ist die schematische Darstellung der Wasseranlagerung an unterschiedlichen Titandioxidoberflächen zu erkennen. Dabei gibt es terminale Hydroxygruppen, welche sich an der aziden Seite wie z.B an einer fünffach koordinierten Ti<sup>4+</sup> Seite befinden. Im Falle einer Wasserdissoziation würde das terminale Hydroxyl das Sauerstoffatom des vordissoziertem Wassermoleküls aufweisen. Eine weitere Hydroxylgruppe kann als überbrückend angesehen werden, da sie sich an einer zweifachkoordinierten oder überbrückenden O<sup>2-</sup> und an einer basischen Seite befindet. Diese Gruppe könnte durch den Abgang eines Protons eines adsorbierten Wassermoleküls entstehen.<sup>80</sup> Durch entstehende superhydrophile Eigenschaften des Titandioxids ergeben sich eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten zur Herstellung von reinigenden und nicht beschlagende Oberflächen.<sup>81</sup> Dabei ist die photokatalytische Aktivität von der Hydrophilizität und den entsprechenden Reaktionen zu unterscheiden. Bei beiden werden zunächst durch die Bestrahlung mit UV-Licht Elektronen-Loch-Paare generiert. Diese Exitone stehen anschließend für weitere Reaktionen zur Verfügung. Bei der photokatalytischen Aktivierung reagieren die Elektronen mit

#### Einleitung

dem molekularen Sauerstoff in der Luft, wodurch Superoxidradikalanionen entstehen. Die entstandenen Löcher hingegen reagieren mit Wasser zu Hydroxylradikalen. Diese beiden hochreaktiven Radikale können nun unter anderem organische Verunreinigungen auf der Materialoberfläche zersetzen. Die Superhydrophilie wird durch die Reduktion von Ti (IV) zu Ti (III) mit Hilfe der mittels UV-Bestrahlung entstandenen Elektronen beschrieben. Die entsprechenden Löcher oxidieren die Superoxide, wobei Sauerstoff von der Materialoberfläche vertrieben wird und Sauerstofffreistellen entstehen. Die erhaltenen Freistellen können anschließend von Wassermolekülen besetzt werden und adsorbierte Hydroxylgruppe bilden. Diese führen zu einer hydrophileren Oberflächeneigenschaft des Materials.<sup>82</sup> Da Quecksilber für Menschen und Tiere eine große Gefahr darstellt und sich die vorliegende Thesis unter anderem mit der entsprechenden Detektion im Ultraspurenbereich befasst, soll im folgenden Kapitel 1.5 näher darauf eingegangen werden.

### 1.5 Quecksilber

Da in der vorliegenden Arbeit die hergestellten Teststreifen auf ihre Anreicherung auf Quecksilber untersucht werden, soll an dieser Stelle auf dieses Metall und seine Auswirkungen eingegangen werden. Alle Quecksilberverbindungen sind für den menschlichen Organismus giftig und stellten somit eine große gesundheitliche Gefahr dar. Dabei sind entsprechende organische Verbindungen giftiger als anorganische.<sup>83</sup> Auf Grund des Quecksilbers<sup>83–87</sup> der hohen Giftigkeit und seiner hohen Bioakkumulation<sup>88,89</sup> in der Nahrungskette mit einem Faktor von bis zu 10<sup>6</sup> sind regelmäßige Kontrollen unerlässlich.<sup>90</sup> Somit ist eine Übersicht bezüglich des Vorkommens des Quecksilbers mit seinen jeweiligen Spezies und deren Umwandlungen notwendig. Eine entsprechende Zusammenfassung ist in Abbildung 19 visualisiert.



Abbildung 19: Umwandlungen und Wege der unterschiedlichen Quecksilberspezies zu Luft, Wasser und Erde. Entnommen aus Leopold, K., Foulkes, M. & Worsfold, P. J. Preconcentration techniques for the determination of mercury species in natural waters. *Trends Anal. Chem.* **28**, 426–435 (2009).<sup>90</sup>

Dabei sind in Abbildung 19 die unterschiedlichen Verbindungen des Quecksilbers im Wasser, der Erde und in der Luft gezeigt. Durch diverse Oxidations- und Reduktionsprozesse und Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten, entsteht ein Kreislauf der Hg<sup>0</sup> Spezies. Auf Grund von Quecksilber in Gewässern kommt es zu einer Anreicherung in den entsprechenden Lebewesen. Wie drastisch der Anstieg in den einzelnen Stufen der Nahrungskette ist, wird in Abbildung 20 genauer verdeutlicht.



Abbildung 20: Veranschaulichung der Bioakkumulation in wässriger Umgebung. Entnommen aus Leopold, K., Foulkes, M. & Worsfold, P. J. Preconcentration techniques for the determination of mercury species in natural waters. *Trends Anal. Chem.* **28**, 426–435 (2009).<sup>90</sup>

In Abbildung 20 ist die Anreicherung von Quecksilber in den unterschiedlichen Systemen zu sehen. Je spitzer die Pyramide zuläuft, desto mehr Quecksilber wurde in den entsprechenden Organismen angereichert. Dabei ist eine enorme Anreicherung in den großen Lebewesen des Süßwassergewässers zu erkennen. Da der Mensch an der Spitze der Nahrungskette steht, nimmt dieser somit unweigerlich, bei dem Konsum von Meeresfrüchten, eine große Menge an Quecksilber zu sich. Bei Erwachsenen sind mögliche Folgen einer zu hohen Quecksilberaufnahme der Verlust des Gedächtnisses, eine gesteigerte Unfruchtbarkeitsrate und Missbildungen bei den Nachkommen. Bei Kinder Autismus, Entwicklungsverzögerungen, kann es zu Sprachund Gedächtnisstörungen kommen.<sup>91</sup> Dabei ist die in entsprechenden Gewässern vorliegende Konzentration von Quecksilber relativ gering aber dennoch wichtig. Somit wird im nachfolgenden Kapitel 1.5.1 näher auf diesen Punkt eingegangen.

### 1.5.1 Hg-Konzentrationsbestimmung in wässrigen Proben

Obwohl die in entsprechenden Gewässern vorliegende Konzentration von Quecksilber relativ gering ist, sollte sie nicht unterschätzt oder gar

vernachlässigt werden. So beträgt die Quecksilberkonzentration in Ozean Gewässern unter 1 ng·L<sup>-1</sup>, in Flussmündungen 0,5–5 ng·L<sup>-1</sup>, in Frischwasser 1–5 ng·L<sup>-1</sup>, partikelreichem Wasser 10–20 ng·L<sup>-1</sup> und in kontaminiertem Wasser sogar Konzentrationen hin bis zum μg·L<sup>-1</sup>-Maßstab.<sup>90</sup> Leider sind nur wenige der in den letzten Jahrzehnten entwickelten Methoden, zum Nachweis von Quecksilber im unteren ng·L<sup>-1</sup>-Bereich, geeignet. Darunter wir die Möglichkeit mittels AFS als sensitive Methode beschrieben. Ein Problem stellt die mögliche Verunreinigung der zu untersuchenden Proben mit zusätzlich eingebrachtem Quecksilber dar, da bei eigen Nachweisansätzen das Zugeben von Reagenzien zur Reduktion, von im Wasser gelöstem Hg<sup>2+</sup> zu Hg<sup>0</sup>, erforderlich ist. Somit ist mit diesen Ansätzen eine Aufwendige Reinigung der zu verwendenden Chemikalien notwendig und dennoch verbleibt dabei ein Restsignal, welches die Sensitivität der Analysemethode mindert.<sup>92</sup> Dabei werden zur Analyse von entsprechenden Proben häufig Chemikalien eingesetzt, die sogar giftiger sind als die zu untersuchenden Substanzen. Somit sollte die grüne Analytik ohne zugesetzte Reagenzien oder realistischer mit nicht giftigen Reagenzien auskommen.<sup>93</sup> Dazu wird in der Literatur häufig von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel, für kombinierte Anwendungssysteme von Gold und Quecksilber, berichtet.<sup>91,94,95</sup> Hierbei wird zunächst das ionisches Quecksilber mittels Natriumborhydrid reduziert. Anschließend kann das daraus erhaltene Hg<sup>0</sup> mit Gold amalgamieren. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen sind in folgender Abbildung 21 dargestellt.<sup>96</sup>

(a)  $HgCl_2(aq) + 2 NaBH_4(aq) + 6 H_2O \implies Hg(l) + 7 H_2(g) + 2 B(OH)_3(aq) + 2 NaCl(aq)$ 

(b) 
$$Hg(l) + 3 Au(s) \implies Au_3Hg$$

(c) 
$$2 \operatorname{Hg}(1) + \operatorname{Au}(s) \implies \operatorname{AuHg}_2$$

Abbildung 21:Reaktionen beim Ablauf der Reduktion des Hg<sup>2+</sup> zu Hg<sup>0</sup> (a) und den Anlagerungen von Hg<sup>0</sup> mit Au<sup>0</sup> (b) und (c). In Anlehnung an Rex, M., Hernandez, F. E. & Campiglia, A. D. Pushing the Limits of Mercury Sensors with Gold Nanorods. *Anal. Chem.* **78**, 445–451 (2006).<sup>96</sup>

In Abbildung 21 (a) ist die Reaktionsgleichung für die Reduktion des ionischen Hg<sup>2+</sup> zu Hg<sup>0</sup> mittels Natriumborhydrid unter Gasentwicklung dargestellt. Dabei reagiert das Natriumborhydrid mit der Oxidationszahl (-I) für das Hydrid zu Wasserstoff mit der Oxidationszahl (±0) und zu Borhydroxid mit der

Oxidationszahl (+I) für das Wasserstoff unter gelichzeitiger Salzbildung. Somit handelt es sich dabei um eine Redoxreaktion mit einer Reduktionsreaktion des Hg<sup>2+</sup> und Oxidationsreaktionen der H<sup>-</sup>. Anschließend erfolgt die Amalgamierung des Quecksilbers mit Gold. Dabei läuft bei wenig vorhandenem Quecksilber in der Lösung Reaktion (b) und bei viel (c) bevorzugt ab.<sup>96</sup> Zum Nachweis von Quecksilber in wässrigen Lösungen wird in der Literatur<sup>97</sup> unter anderem die Verwendung von portablen Teststreifen beschrieben. Dabei wurde ein Glassubstrat mittels APTMS aminofunktionalisiert, eine Schicht nicht poröser Silikananopartikel mit einem Durchmesser von etwa 300 nm und anschließend erneut eine Aminofunktionalisierung aufgebracht. Daraufhin wurde eine 10 nm dicke Goldschicht auf den Teststreifen abgeschieden. Um Goldnanopartikel zu erhalten wurde der Teststreifen für 30 min bei 600 °C erhitzt. Die entsprechende Fläche des Teststreifens betrug 3,2 cm<sup>2</sup>. Mit dem erhaltenem Teststreifen kann bei einer 20 min Anreicherung eine Nachweisgrenze für Quecksilber von 0,06 ng·L<sup>-1</sup> erreicht und der Teststreifen über 145 Mal verwendet werden. Dabei nahmen die großen Goldnanopartikel in ihrer Größe um etwa 17 nm auf 118 ± 20 nm stark ab.<sup>97</sup> Um geringe Nachweisgrenzen zu erhalten werden hier relativ lange Anreicherungszeiten und große Testflächen benötigt. Weiter könnte die Reproduzierbarkeit dieser Teststreifen eine nennenswerte Ungenauigkeit darstellen, denn die Auftragung der Silikananopartikel erfolgt durch Dispersion und anschließendem abdampfen lassen des Lösungsmittels. Dadurch kann die Anzahl der aufgebrachten Partikel stark variieren. Auch die Funktionalisierung mit Aminogruppen in Kombination mit hohen Temperaturen zur Generierung von den Goldnanopartikeln und zum Ausheizen des Teststreifens nach der Anreicherung mit Quecksilber stellt eine Schwachstelle dar. Denn die darauf befindliche Organik sollte dabei verbrannt und somit eine Änderung auf dem Teststreifen stattfinden. Weiter wird in der Literatur<sup>98</sup> über eine Nachweismöglichkeit von Quecksilber mittels goldbeschichteter Silikananopartikel berichtet. Dabei wurden die hergestellten Silikamaterialien in Urin behandelt und anschließend die angereicherte Menge an Quecksilber unter anderem mittels AFS bestimmt. Auf diese Weise konnte ein LOD für die angereicherte Quecksilbermenge an den Partikeln von 4 ng·L<sup>-1</sup>

erhalten werden. Die Anreicherungszeit betrug 5 min und der Zusatz von verdünnter HCl zur Ansäuerung der Probe wurde benötigt.<sup>98</sup> Auch bei dieser Methode kann nicht vollständig auf den Zusatz weiterer Reagenzien verzichtet werden. Auf Grund möglicher Kontaminationen stellen diese eine mögliche Schwachstelle und die häufig notwendige Aufreinigung zusätzliche Arbeitsschritte dar. Zudem kann mit dieser Methode zwar eine komplexe Probenzusammensetzung wie Urin untersucht werden, jedoch ist der LOD mit 4 ng·L<sup>-1</sup> im Vergleich zu anderen Methoden relativ hoch.

### 1.6 Proteinadsorption

Wird die Quecksilberanreicherung nicht wie in Kapitel 1.5.1 beschrieben in wässriger Lösung durchgeführt, sondern stattdessen in biologischen Medien, gilt es hier unter anderem die Proteinadsorption an der mesoporösen Materialoberflächen zu beachten. Dabei hat die Oberflächenbeschaffenheit einen signifikanten Einfluss auf die entsprechende Proteinadsorption.<sup>99–101</sup> Die Triebkraft dabei ist, wie so häufig in der Natur, die Minimierung der Energie. Bei Betrachtung des Zusammenhangs der Änderung der Gibbs Energie  $\Delta G$  mit der Änderung der Entropie  $\Delta S$  und der Enthalpieänderung  $\Delta H$ , wird deutlich durch welche Änderungen eine Energieminimierung möglich ist. Der entsprechende Zusammenhang ist in Gleichung (3) verdeutlicht.<sup>102</sup>

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \tag{3}$$

Dabei kann in Gleichung 3 unter Berücksichtigung der absoluten Temperatur T,  $\Delta$ G für die Wahl von  $\Delta$ H < 0 und  $\Delta$ S > 0 negative Werte annehmen. Dadurch wäre aus thermodynamischer Sicht eine Reaktion, in diesem Fall eine Proteinadsorption, begünstigt. Van der Waals Wechselwirkungen können die Proteinadsorption an einer Siliziumoxid-Wasser-Grenzschicht mit einem Wert zwischen -0,6 *k*T und -4,6 *k*T beeinflussen. Dabei wird von einem Protein mit kugelförmiger Struktur, einem 2 nm Radius und einem Abstand zur Grenzfläche von 0,5-0,1 nm ausgegangen.<sup>102</sup> Hierbei ist *k* die Boltzmannkonstante und das negative Vorzeichen impliziert eine anziehende Wechselwirkung. Um diese Wechselwirkung näher zu beschreiben, kann das bekannte Beispiel der

#### Einleitung

Wasserstoffbrücke mit einem entsprechenden Wert von -8 kT (bei 298 K) hergenommen werden. Etwas schwieriger ist die Frage nach dem Einfluss der Coulomb Wechselwirkungen, denn dabei sind diverse Ladungen, der pH-Wert der Lösung, Ausrichtung der Proteine und die Ionenstärke relevant. Somit kann ein Einfluss der Coulomb Wechselwirkung zu einer Siliziumoxidoberfläche von bis zu -1,9 kT ermittelt werden. Zur Bestimmung dieses Wertes wurde von einer Lysozymlösung ausgegangen. Der pH-Wert lag dabei bei 7 und die Ionenstärke belief sich auf 100 mmol·L<sup>-1</sup>. Einen größeren Einfluss auf die Proteinadsorption hat jedoch die Hydrophilie der Oberfläche. Kommt es zum Kontakt zweier hydrophober Materialien in wässriger Umgebung, so wird Oberflächenwasser freigesetzt. Erklärt werden kann dies durch die Tatsache, dass Wasser zu hydrophoben Materialien keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann. Dadurch kommt es zu einer käfigförmigen Anordnung des Wassers um die hydrophobe Oberfläche und somit zu einer Einschränkung derer Freiheitsgrade und damit zur Entropieabnahme. Entsprechend führt die Wiederfreisetzung dieses Wassers, beim Kontakt zweier hydrophober Materialien, zur Entropieerhöhung. Somit kommt es bevorzugt an hydrophoben Materialien zu einer irreversiblen Proteinadsorption und teilweise geänderten Konformationen der adsorbierten Proteine.<sup>102</sup> Zusätzlich werden in der Literatur<sup>103,104</sup> elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Proteinen und der Materialoberfläche als wichtige Einflussgröße bei der Proteinadsorption beschrieben. Außerdem wird in der Literatur<sup>105</sup> der Vroman Effekt erklärt. Dabei handelt es sich um eine zeitabhängige Änderung der Proteinadsorption in proteinreicher Umgebung. Eine entsprechende schematische Darstellung ist in Abbildung 22 zusammengefasst.



Abbildung 22: Verdeutlichung des Vroman Effekts durch die Änderung der Kurvenverläufe während der Proteinadsorption mit zunehmender Zeit in einer proteinreichen Umgebung. Entnommen aus Wahlgren, M. & Arnebrant, T. Protein adsorption to solid surfaces. *TIBTECH* **9**, 201–208 (1991).<sup>105</sup>

In Abbildung 22 ist der Vroman Effekt dargestellt. Dabei wird die zeitabhängige Proteinadsorption an einer festen Oberfläche in einer proteinreichen Umgebung beschreiben. Hierbei werden Proteine mit einem geringen Molekulargewicht wie Albunin mit zunehmender Adsorptionszeit durch Proteine mit höherem Molekulargewicht wie z.B. Fibrinogen und Faktor VII ausgetauscht. Dabei liegen die Proteine mit hohem Molekulargewicht im Vergleich zu denen mit einem niedrigen Molekulargewicht in einer geringen Konzentration vor. Die Proteine mit einem hohen Molekulargewicht weisen jedoch eine höhere Oberflächenaktivität und daraus resultierend eine stärkere Adsorption an den Feststoff auf. Zudem hängt die Kinetik und damit der Proteinaustausch und letztlich die Proteinzusammensetzung auf der Feststoffoberfläche von den Eigenschaften des Feststoffs und der Verdünnung der Lösung und somit von der Proteinkonzentration ab. Für die Proteinadsorption werden unterschiedliche Modelle beschrieben.<sup>105</sup> Drei dieser Modelle sind in der nachfolgenden Abbildung 23 veranschaulicht.



Abbildung 23: Schematische Darstellung dreier unterschiedlicher Proteinadsorptionsmodelle, mit (a) nach Beissinger und Leonard, (b) nach Soderquist und Walton und (c) nach Lundström und Elwing. Entnommen aus Wahlgren, M. & Arnebrant, T. Protein adsorption to solid surfaces. *TIBTECH* **9**, 201–208 (1991).<sup>105</sup>

In Abbildung 23 sind drei Modelle, (a) nach Beissinger und Leonard, (b) nach Soderquist und Walton und (c) nach Lundström und Elwing, zur Proteinadsorption dargestellt. Dabei ist der erste Schritt aller drei Modelle dem Langmuir Adsorptionsmodell gleich, welches eine reversible Adsorption impliziert. In Abbildung 23 steht ka für die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption, k<sub>r</sub> der Desorption, k<sub>c</sub> Konformationsänderung und k<sub>e</sub> des Austausches. Dabei wird in Abbildung 23 (a) die Konformationsänderungen der adsorbierten Proteine eingeführt und in Abbildung 23 (b) verläuft die Konformationsänderung bis hin zu einem finalen Schritt zu vollständig irreversible adsorbierten Proteinen. In Abbildung 23 (c) kommt es zu anfänglich adsorbierten Proteinen, welche nach einer Konformationsänderung nicht desorbieren aber durch andere Proteine ausgetauscht werden können und stark an der Oberfläche gebundene Proteine, die weder desorbiert noch ausgetauscht werden können. Demnach ist nach diesem Modell eine spontane Desorption von konformationsveränderten Proteinen nicht möglich.<sup>105</sup>

# 1.7 Kontaktwinkel

Bei der Kontaktwinkeluntersuchung eines Tropfens auf einem festen Substrat sind die Grenzflächenenergien zwischen den einzelnen Phasen von großer Relevanz. Dabei kann die Benetzung bzw. nicht Benetzung eines Feststoffes mit der folgenden Young Gleichung (4) beschreiben werden.<sup>106</sup>

$$\sigma_{1,2} + \sigma_{3,2} \cos \theta = \sigma_{1,3} \tag{4}$$

Gleichung (4) Die stellt somit einen Zusammenhang der Grenzflächenspannungen und des Kontaktwinkels θ her. Die Grenzfläche zwischen dem Feststoff und der Luft wird dabei als  $\sigma_{1,3}$ , die entsprechende Grenzfläche zwischen der Luft und der Flüssigkeit als o3,2 und die Grenzfläche zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit als σ<sub>1,2</sub> bezeichnet.<sup>106</sup> Dabei können Unterteilungen der erhalte Kontaktwinkel vorgenommen werden. Ist der Kontaktwinkel Null, so liegt eine vollständige Benetzung vor. Eine teilweise Benetzung wird für Kontaktwinkel zwischen Null und 90° und keine Benetzung für Kontaktwinkel über 90° erhalten.<sup>107</sup> Eine Veranschaulichung der drei Phasen und des Kontaktwinkels sind in Abbildung 24 dargestellt.



Abbildung 24: Schematische Darstellung der drei Grenzflächen (fest/flüssig, flüssig/gasförmig und fest/gasförmig) mit dem entsprechendem Kontaktwinkel. Entnommen aus Jaeger, P. T. & Eggers, R. Benetzung von Kontaktflächen mit fluiden Phasen unter erhöhten Drücken. *Chemie Ing. Tech.* **66**, 390–393 (1994).<sup>106</sup>

In Abbildung 24 sind die drei Grenzflächen mit dem damit verbundenen Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einem Feststoff dargestellt. Weiter gilt es den tatsächliche von dem scheinbaren Kontaktwinkel zu unterscheiden. Dabei wird der tatsächlichen Kontaktwinkel nur an einer perfekt glatten Oberfläche erhalten. Der scheinbare Kontaktwinkel hingegen ist abhängig von der Oberfläche und dem Material des Feststoffes. Werden beide Kontaktwinkel zueinander ins Verhältnis gesetzt, dann wird der Rauigkeitsfaktor R<sub>w</sub> erhalten. Die entsprechende Gleichung (5) ist im Folgenden aufgestellt.<sup>106</sup>

$$R_w = \frac{\cos\theta'}{\cos\theta} \tag{5}$$

In der Gleichung (5) ist der tatsächliche Kontaktwinkel im Nenner und der scheinbare im Zähler eingebracht. Für den approximierten Fall einer perfekt glatten Oberfläche wird  $R_w = 1$ . Dieser Fall wird jedoch nur theoretisch erreicht, denn selbst wenn Oberflächen gründlich poliert werden liegt die Rauigkeit ( $R_w$ ) bei  $\ge 1,5.^{106}$  Bei Kontaktwinkel unter 90° kann ein Zusammenhang zwischen abnehmenden Vorrückwinkel mit steigender Rauigkeit, auf Grund von Kapillareffekten, beobachtet werden.<sup>107</sup> Eine entsprechende Darstellung ist in Abbildung 25 schematisch visualisiert.



Abbildung 25: Einfluss der Rauigkeit auf einen Kontaktwinkel kleiner 90° mit a) dem Vorrückwinkel und b) dem Rückzugswinkel. Entnommen aus Palzer, S., Hiebl, C., Sommer, K. & Lechner, H. Einfluss der Rauhigkeit einer Feststoffoberfläche auf den kontaktwinkel. *Chemie-Ingenieur-Technik* **73**, 1032–1038 (2001).<sup>107</sup>

In Abbildung 25 a) ist der Vorrückwinkel und in Abbildung 25 b) der Rückzugswinkel eines Tropfens mit einem Kontaktwinkel unter 90° auf einer rauen Oberfläche dargestellt. Durch die hohe Rauigkeit der Oberfläche und den kleinen Kontaktwinkel gelangen Teile der Flüssigkeit in die Vertiefungen. Dabei ist der Vorrückwinkelwinkel größer als der entsprechende Rückzugswinkel. Letztlich resultieren daraus kleinere Kontaktwinkel auf Oberflächen, die rau und benetzend sind.<sup>107</sup>

# 2 Hauptteil

# 2.1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es einen portablen Teststreifen zur Anreicherung von Quecksilber in Wasser und biologischen System zu entwickeln und optimieren. Dafür sollten unterschiedliche Aufbauansätze unter Verwendung von Silikaund Titandioxidbestandteilen getestet werden. Die Motivation der Entwicklung solcher Teststreifen ist die Vereinfachung der dringend notwendigen und stetig stattfindenden Quecksilberüberwachung in Gewässern. Um Krankheiten vorzubeugen und eine Bioakkumulation von Quecksilber in biologischen Systemen und schlussendlich im Menschen möglichst gering zu halten ist dies unabdingbar.<sup>90,108,109</sup> Eine Vernachlässigung dieser strikten Kontrollen und eine erhöhte Methylquecksilber Aufnahme könnte zu schweren Erkrankungen, wie der Minamata-Erkrankung führen.<sup>110–112</sup> Für die bisherigen Wasserkontrollen im Ultraspurenbereich werden hochsensitive Analysegeräte wie AFS, ICP-MS und CV eingesetzt. Dabei werden jedoch bereits Quecksilbersignale bei den entsprechenden Referenzmessungen auf Grund von Verunreinigungen der notwendigen Reagenzien erhalten.<sup>92</sup> Um dieses Problem zu umgehen wäre eine reagenzfreie Messung vor Ort eine kostengünstige und sichere Methode. Damit würden zudem die Wasserprobenverschiffungen und die damit verbundenen Qucksilberverunreinigungen durch unter anderem kontaminierte Transportbehälter minimiert werden. Diese Arbeit befasst sich mit unterschiedlichen Ansätzen, Optimierungen und Charakterisierungen zur Entwicklung besagter Teststreifen mit den erforderlichen Kriterien. Es konnten eine Vielzahl von portablen Teststreifen über unterschiedliche Ansätze hergestellt werden, wobei der verfolgte Ansatz mittels Tauchbeschichtung den vielversprechendste darstellt.

# 2.2 Kurzfassung

Arbeit dieser sollte Verwendung unterschiedlicher In durch Beschichtungsverfahren ein chemisch und mechanisch stabiler Teststreifen zum Nachweis von Quecksilber in wässrigem Medium im Ultraspurenbereich hergestellt werden. Dafür wurden unterschiedliche Ansatzmöglichkeiten untersucht. Zum einen wurde mittels Tauchbeschichtung eine mesoporöse Silikaschicht auf einen Siliziumwafer als Substrat hergestellt und anschließend diverser Funktionalisierungen und Reduktionsagenzien mittels eine nasschemische Aufbringung von Gold ermöglicht. Trotz Variation der Parameter, die zu einem stabilen Film mit einer Dicke von etwa 1 µm und einer gleichmäßigen Verteilung der reduzierten Goldnanopartikel aus der ursprünglichen Goldsäure führten, war der Verlust des Goldes während der Anreicherungsphase sehr hoch und nicht ausreichend reproduzierbar. Des Weiteren wurde versucht mittels Rotationsbeschichtung eine homogene Schicht von Silika- und Goldnanopartikeln aufzubringen. Dabei sollten die Silikapartikel als Haftmaterial dienen. Dieser Ansatz führte ebenfalls zu bedeutenden Goldverlusten während der Anreicherungsphase mit Hg2+ in wässriger Lösung. Eine homogene Substratbeschichtung konnte mit dieser Methode nicht erreicht werden. Somit wurde ein weiterer und vielversprechender Ansatz verfolgt. Dabei wurde auf den zugeschnittenen Siliziumwafer, der als Substrat diente, eine Goldschicht aufgedampft und über eine thermische Behandlung Goldnanopartikel hergestellt. Anschließend wurden, beruhend auf den goldpartikulären Substraten, zwei Ansätze verfolgt. Zum einen wurde versucht mittels Partikelwachstum eine homogene Silikaschicht zu erhalten. Dieser Ansatz wurde von Matthias Hänle<sup>113</sup> in seiner Bachelorarbeit, im Rahmen dieser Promotion, durchgeführt. Dabei konnte mit unterschiedlichen Substrat- und Partikelfunktionalisierungen ein dichter aber nicht vollständig homogener Filme erhalten werden. Auch dieser Ansatz führte zu Goldverlusten bei den weiteren Anwendungsschritten. Zum anderen wurde mittels Eintauchtechnologie dem Verlust des Goldes in der Anreicherungsphase durch eine schützende, mesoporöse und hochgeordnete Silikaschicht vorgebeugt. Dabei war eine homogene und vollständige Beschichtung des Substrates unerlässlich. Das Weitern wurden Anreicherungsversuche<sup>a</sup> der hergestellten Teststreifen von Vivian Stock, im Rahmen ihrer Masterarbeit und Dissertation, geplant, durchgeführt, ausgewertet und interpretiert. Diese Untersuchungen im Ultraspurenbereich und zusätzlich mit einem ORMS-5 Referenzmaterial konnten erfolgreich durchgeführt werden. Als nächstes wurde das Beschichtungsmaterial variiert. Dazu wurden zum einen mesoporöse Titandioxidschichten und zum anderen ein Silika- und anschließend darauf ein Titandioxidfilm aufgebracht. Die Titandioxidfilme konnten bis zu einem hoch porösen und homogenen Film optimiert werden. Die Anreicherungsversuche<sup>a</sup> in wässriger Umgebung mit Hg<sup>2+</sup> zeigten eine höhere Sensitivität der titandioxidhaltigen Teststreifens im Vergleich zum Silikateststreifen. Zusätzlich wurde die Stabilität der Hergestellten Teststreifen über mehrere Anwendungszyklen und in proteinhaltigem Medium untersucht. Dabei zeigten alle Teststreifentypen eine Stabilität von etwa 40-60 Anwendungszyklen. Danach konnte eine Sensitivitätsabnahme für die Silikateststreifen beobachtet werden. Die titandioxidhaltigen Teststreifen hingegen blieben über weitere Anwendungszyklen stabil. Nach der Anreicherung der Teststreifen in proteinreicher Umgebung und anschließender Bestrahlung mit UV-Licht konnte bei den titandioxidhaltigen Filmen eine starke Abnahme des Kontaktwinkels und eine selbstreinigende Oberflächeneigenschaft beobachtet werden.

<sup>a</sup>Alle in diesem und den folgenden Kapiteln beschriebenen Hg<sup>2+</sup>-Anreicherungsversuche und Spülversuche sind durch eine Kooperation mit dem Institut für Analytische und Bioanalytische Chemie der Universität Ulm entstanden. Dabei wurden die entsprechenden Versuche von Vivian Stock in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kerstin Leopold aufgeplant, durchgeführt, ausgewertet und interpretiert. Mit freundlicher Genehmigung dürfen Teile der erhaltenen Ergebnisse im Rahmen dieser Dissertation verwendet werden.

# 2.3 Systemaufbau

Da die Luftfeuchtigkeit bei der Tauchbeschichtung Einfluss auf die Geschwindigkeit der Lösungsmittelverdampfung und somit auf die Ausbildung des Porensystems hat, wurde ein Aufbau gewählt, welcher ein Feuchtigkeitsregulationssystem vor dem Eintauchbeschichter beinhaltet. Ein Foto des apparativen Aufbaus ist in Abbildung 26 dargestellt.



Abbildung 26: Apparativer Aufbau des feuchtigkeitsregulierten Tauchbeschichtungssystems.

Die in Abbildung 26 gezeigte Apparatur besteht aus dem Eintauchbeschichter (Dip-coater), der Feuchtigkeitsregulation und der eingeleiteten synthetischen Luft. Zur Regulation der benötigten Luftfeuchtigkeit wird die synthetische Luft über einen Zufuhrregler über zwei Schläuche weitergeleitet. Ein Schlauch führt über einen mit Wasser gefüllten Kolben, der auf 50 °C geheizt wird und anschließend über eine bei RT befindliche Waschflasche. Anschließend gelangt die auf diese Weise generierte feuchte Luft in einen Mischkolben. Der andere Schlauch führt direkt zu dem Mischkolben. Darin wird über einen Feuchtigkeitssensor die Luftfeuchtigkeit gemessen und kann, genauso wie der Luftdurchfluss in L·min<sup>-1</sup>, mit der Software *Regul Hum* geregelt werden. In dieser Arbeit wurde ein Luftdurchfluss von 20 L·min<sup>-1</sup> gewählt. Anschließend wurde die gemischte Luft in die Kammer des Eintauchbeschichters weitergeleitet. Somit konnte die Tauchbeschichtung bei kontrollierten Luftfeuchtigkeiten durchgeführt werden. Der besseren übersichthalber ist in Abbildung 27 ein schematischer Aufbau der verwendeten Apparatur zusammengestellt.



Abbildung 27: Schematischer Aufbau des Systems zu Beschichtung der Substrate unter kontrollierter Luftfeuchtigkeit.

In Abbildung 27 ist der schematische Aufbau der Beschichtungsapparatur mit zugehöriger Luftfeuchtigkeitsregulation dargestellt. Dabei besteht der Eintauchbeschichter selbst aus diversen Komponenten wie der Dip-Kammer, der Luftgemischzufuhr, den Teflonkammern als auch der benötigten Software. Dabei werden die wichtigsten Komponenten in folgender Abbildung 28 verdeutlicht.



Abbildung 28: Frontalansicht des verwendeten Eintauchbeschichters und der Feuchtigkeitsregulierenden Software.

#### Hauptteil

In Abbildung 28 sind die wichtigsten Komponenten des verwendeten Eintauchbeschichters dargestellt. Dieser besteht zum einen aus einer verschließbaren Kammer (hellblauer Pfeil) in die das kontrollierte Luftgemisch eingeleitet wird (dunkelblauer Pfeil) und somit die Luftfeuchtigkeit während des Eintauchens als auch beim Trocknen der Substrate mit Hilfe einer Software (roter Pfeil) kontrolliert werden kann. Des Weiteren gibt es zwei Teflonkammern (lila Pfeil) die mit dem hergestellten Sol befüllt werden können. Die eine Kammer fasst ein Volumen von etwa 50 mL, während die andere etwa 15 mL fasst und in die größere eingebaut werden kann. Zur Regulation der Ziehgeschwindigkeit steht zum einen eine Software als auch ein verbauter Stufenmotor (grüner Pfeil) zur Verfügung. Mit diesem ist eine Beschichtung der Substrate auch bei sehr kleinen Ziehgeschwindigkeiten von 0,01 mm·s<sup>-1</sup> möglich. Die zu beschichtenden Substrate wurden mit Hilfe einer Schablone (siehe Kapitel 7.9) eingespannt und anschließend, bei voreingestellter Luftfeuchtigkeit, beschichtet. Bei einem Durchgang konnten bis zu vier Substrate gleichzeitig beschichtet werden. Die Innenkammer des Eintauchbeschichters ist samt eingespannter Substrate in Abbildung 29 dargestellt.



Abbildung 29: Innenkammer des Eintauchbeschichters mit eingespannten Substraten kurz vor dem Eintauchvorgang.

In Abbildung 29 ist der Innenbereich des Eintauchbeschichters bei geöffneter Tür zu erkennen. Dabei sind die vorbereiteten Substrate (rot) zwischen den beiden Teflonbacken eingespannt. Weiter sind die Einlässe für die Luftzufuhr (orange) und die Teflonkammer mit dem 24 h gealtertem Sol (blau) gekennzeichnet. Nachdem in diesem Kapitel 2.3 detailliert auf den Systemaufbau zur Tauchbeschichtung eingegangen wurde, wird im nachfolgenden Kapitel 2.4 der nasschemische Ansatz beschrieben.

# 2.4 Nasschemischer Ansatz

Für diesen Ansatz wurden gereinigte Siliziumwafer als Substrate verwendet. Mittels Tauchbeschichtung wurde ein möglichst dicker, homogener und hochporöser Silikafilm aufgebracht. Dafür wurde eine angepasste Synthesevorschrift von der Arbeitsgruppe um Grosso *et al.*<sup>44</sup> verwendet und eine Ziehgeschwindigkeit von 0,01 mm·s<sup>-1</sup> gewählt wodurch eine Silikafilmdicke von etwa 1 µm erhalten werden konnte. Um den Film mittels TEM untersuchen zu können, musste das Siliziumsubstrat durch Aluminiumfolie ausgetauscht werden. Dadurch konnte der Silikafilm in Epoxidharz eingebettet und vom Substrat abgezogen werden. Zuletzt wurde der abgezogene Film erneut in Epoxidharz gebettet, in Schichten geschnitten und auf TEM-grids aufgebracht. Die Visualisierung des Films wurde bei 120 kV durchgeführt. Eine Querschnittsaufnahem eines entsprechenden Silikafilms ist in Abbildung 30 dargestellt.



Abbildung 30: Querschnittsaufnahme eines Silikafilms hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,01 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70% auf einem Aluminiumsubstrat.

In Abbildung 30 ist eine Querschnittsaufnahme eines Silikafilms, hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,01 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70%, zu sehen. Dabei ist das Porensystem deutlich zu erkennen. Durch eine visuelle Auswertung kann eine Porengröße von etwa 6 nm erkannt werden. Anschließend wurden die hergestellten Silikafilme mit MPTMS oder PMHS funktionalisiert. Sowohl das MPTMS als auch das PMHS haben zwei Typen von Endgruppen. Eine davon ist die Methoxygruppe, welche zu potenziell drei Silanolgruppen bei kompletter Hydrolysierung führen kann. Dabei können kovalente Bindungen mit SiO<sub>2</sub>-Oberflächen und somit mit dem hergestelltem Silikafilm ausbilden kann. Zusätzlich verfügt das MPTMS über eine Thiolendgruppe (-SH), welche mit Gold Verbindungen bildet und das PMHS über eine Si-H Endgruppe, welche die Reduktion von ionischen Komponenten begünstigen kann.<sup>114–117</sup>. Für die entsprechende Funktionalisierung wurde eine veränderte Synthesevorschrift der Literaturen<sup>114–118</sup> verwendet. Hierfür wurden die Teststreifen zunächst in etwa 0,5 cm x 0,5 cm große Stücke zugeschnitten, damit sie nach der Goldpartikelaufbringung auf ein REM Probentisch aufgeklebt und untersucht werden können. Daraufhin wurden die Teststücke unter Vakuum getrocknet und mit Schutzgas geflutet. Für die Funktionalisierung wurden die Teststücke in trockenem Toluol mit MPTMS bzw. PMHS und Tris(pentafluorophenyl)boran unter Schutzgasatmosphäre für 16 h gedreht. Anschließend wurde der Überstand abgezogen und die Teststücke mit Aceton gewaschen und bei 60°C getrocknet. Anschließend wurde die Reduktion der Goldsäure nach einer abgewandelten Vorschrift der Literatur<sup>116</sup> unter zusätzlicher Verwendung eins Reduktionsmittels durchgeführt. Dafür wurden inspiriert von der Literatur<sup>98,119–125</sup> unterschiedlich starke Reduktionsmittel wie *tert*-butylaminboran, NH<sub>2</sub>OH·HCl und NaBH<sub>4</sub> in basischen als auch neutralen Milieus getestet. Des Weiteren wurden zitratstabilisierte Goldnanopartikel bzw. Goldsäure zum Reaktionsgemisch zugegeben. Dafür wurden zunächst die Goldnanopartikel nach einer leicht veränderten Synthesevorschrift der Literatur<sup>126</sup> unter Verwendung von Zitrat und Gerbsäure hergestellt. Der nachfolgenden Tabelle 4 können die Zusammensetzungen der einzelnen Reaktionsgemische entnommen werden. Dabei entspricht "-" dem Abhanden sein, "+" der Zugabe von 250 µL und "++" der Zugabe von 500 µL einer Gemischkomponente. Dafür wurden zuvor eine Goldsäurelösung mit einer Konzentration von 3,2 mg·mL<sup>-1</sup> und die Reduktionsmittel in einer Konzentration von 2,8 mg·mL<sup>-1</sup> hergestellt. Um die Reaktionsparameter zu veranschaulichen wurden diese in der Tabelle 4 zusammengefasst.

	Funktion- alisierung	H <sub>2</sub> O (dest)	NaOH (1M)	HAuCl₄	Au- Partikel	<i>t-</i> Bu	NH₂OH∙ HCl	Na BH₄
(a)	MPTMS	++	-	+	-	+	-	-
(b)	MPTMS	-	++	+	-	+	-	-
(c)	MPTMS	++	-	-	+	+	-	-
(d)	MPTMS	-	++	-	+	+	-	-

(e)	PMHS	++	-	+	-	+	-	-
(f)	PMHS	-	++	+	-	+	-	-
(g)	PMHS	++	-	-	+	+	-	-
(h)	PMHS	-	++	-	+	+	-	-
(i)	MPTMS	++	-	+	-	-	+	-
(j)	MPTMS	-	++	+	-	-	+	-
(k)	MPTMS	++	-	-	+	-	+	-
(I)	MPTMS	-	++	-	+	-	+	-
(m)	PMHS	++	-	+	-	-	+	-
(n)	PMHS	-	++	+	-	-	+	-
(o)	PMHS	++	-	-	+	-	+	-
(p)	PMHS	-	++	-	+	-	+	-
(q)	MPTMS	++	-	+	-	-	-	+
(r)	MPTMS	-	++	+	-	-	-	+
(s)	MPTMS	++	-	-	+	-	-	+
(t)	MPTMS	-	++	-	+	-	-	+
(u)	PMHS	++	-	+	-	-	-	+
(v)	PMHS	-	++	+	-	-	-	+
(w)	PMHS	++	-	-	+	-	-	+
(x)	PMHS	-	++	-	+	-	-	+

Der Tabelle 4 sind die Reaktionsgemische der einzelnen Versuchsdurchgänge zu entnehmen. Anschließend wurden die Teststücke auf REM Probetische aufgebracht und untersucht. Die erhaltenen REM-Bilder der Silikafilme mit unterschiedlichen Funktionalisierungen und Reduktionsmittel sind in Abbildung 31 zusammengestellt.



Abbildung 31: Erhaltene REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Funktionalisierungen und Reduktionsmittel zum Aufbringen von Goldnanopartikel auf die Silikafilme.

In Abbildung 31 sind die erhaltenen REM-Aufnahmen der mesoporösen Silikafilme bei den unterschiedlichen Reduktionsbedingungen zusammengefasst. Dabei ist in Abbildung 31 (j) die beste Goldpartikelverteilung mit nur wenigen Goldagglomeraten zu erkennen. Weiter sollte dieser Ansatz auf die Goldnanopartikelgrößen und die Anreicherung in Hg<sup>2+</sup> Lösungen untersucht werden. Die Bestimmung der Goldnanopartikelgrößen erfolgt durch die Auswertung mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogrammes. Dafür wurden 300 Goldnanopartikel auf der Oberfläche vermessen und ein entsprechendes Histogramm erstellt. Die Partikelgrößenverteilung ist in der nachfolgenden Abbildung 32 dargestellt.



Abbildung 32: Goldpartikelgrößenverteilung des nasschemischen Ansatzes mit der besten Goldpartikelverteilung auf der Oberfläche. Dafür wurde HAuCl<sub>4</sub> für die Goldkomponente, NH<sub>2</sub>OH·HCl als Reduktionsmittel und NaOH zum erhalt basischer Bedingungen eingesetzt.

In Abbildung 32 ist das Histogramm der Goldpartikelverteilung für den Ansatz in Abbildung 31 (j) dargestellt. Dabei ist eine breite Goldpartikelverteilung zu erkennen. Die häufigste Partikelgrößen befindet sich dabei im Bereich 400– 500 nm, dicht gefolgt vom Bereich 300–400 nm. Zuletzt wurde die Hg<sup>2+</sup> Anreicherung des Teststreifens mit der beste visuellen Goldpartikelverteilung (Abbildung 31 (j)) untersucht und anschließend mittels AFS ausgewertet. Dabei reichert der Teststreifen das Quecksilber in der Lösung an, jedoch konnte Gold im Waschwasser des Teststreifens mittels TXRF nachgewiesen werden<sup>a</sup>. Somit verliert der Teststreifen die auf der Oberfläche befindlichen Goldnanopartikel während der Behandlung in wässrigen Systemen und ist somit für die vorhergesehene Verwendung nur bedingt geeignet. Deswegen wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt und wird an dieser Stelle nicht näher diskutiert. Als nächstes wird im nachfolgenden Kapitel 2.5 detailliert auf die Präparation der goldnanopartikulären Siliziumsubstrate eingegangen.

# 2.5 Substratpräparation

Da Silizium bereits bei Raumtemperatur eine passivierende Oxidschicht bildet und somit sowohl eine geringe chemische Aktivität als auch eine hohe mechanische Stabilität und isolierende Wirkungen zeigt, sind entsprechende Siliziumwafer hervorragend als stabile Substrate geeignet.<sup>127</sup> Entsprechend wurden handelsübliche 4 Zoll große mit Brom p-dotierte Siliziumwafer mit einer <100> Orientierung gewählt. Zunächst wurden diese in 4 cm x 0,5 cm große Stücke gesägt. Dazu wurden sie mit einer Klebefolie stabilisiert, damit die einzelnen Zusägteile nicht auseinanderfallen. Anschließend wurden die zugeschnittenen Substrate von der Folie gezogen und in 5 mL Aceton im Ultraschellbad vorgereinigt und bei 60 °C getrocknet. Vor der Bedampfung mit Gold wurden die Substrate im Reinraum erneut in einem erwärmten Acetonbad und anschließend in einem Isoproanolbad gereinigt und zuletzt mit Reinstwasser gespült.

Eine zweifache Behandlung der Substrate in jeweils frischen Acetonbädern wird in der Lithografie standardmäßig bei starken partikulären oder organischen Verunreinigungen empfohlen. Auch das anschließende Reinigen in einem bzw. bei starken Verunreinigungen in zwei Isopropanolbädern wird empfohlen. Außerdem wird eine mögliche Schlierenbildung nach dem Isopropanolbad beschrieben.<sup>128</sup> Aus diesem Grund wurde noch ein weiterer Waschschritt mit Reinstwasser als Letzen Reinigungsschritt hinzugefügt. Bei besonders starken Verunreinigungen wird eine ätzchemische Reinigung empfohlen. Dabei werden Piranhasäure, verdünnte Flusssäure (HF) und eine zweistufige RCA-Reinigung mit entsprechenden Gemischzusammensätzungen, Temperatur und Reinigungsdauer eingesetzt.<sup>128</sup> Nach der Substratreinigung wurden diese mit unterschiedlich dicken Goldschichten im Reinraum an der Aufdampfanlage Balzers PLS 570 unter Hochvakuum bedampft. Inspiriert durch die Literatur<sup>129</sup>, wurde aus den homogenen Goldschichten durch thermische Behandlung auf einer Heizplatte bei 270 °C und unterschiedlichen Heizdauern die Entnetzung zu den Goldnanopartikel vorgenommen. Die Notwendigkeit der Entnetzung wird im Verlauf dieser Arbeit (vgl. Kapitel 2.10.2) deutlich werden. Die Charakterisierung der erhaltenen Goldnanopartikel wurde unter anderem mit Hilfe von REM Aufnahmen durchgeführt. Die erhaltenen Unterschiede der unterschiedlichen Goldschichtdicken und deren Entnetzung sind in Abbildung 33 dargestellt.



Abbildung 33: REM Aufnahmen eines 8 nm goldbedampften Wafers behandelt bei 270 °C auf einer Heizplatte nach (a) 2 h und (b) 8 h und (c) eine 6 nm dicke Goldschicht nach 2 h bei 270 °C.

In Abbildung 33 (a) ist die Entnetzung der 8 nm dicken Goldschicht nach einer Behandlung von 2 h bei 270 °C zu sehen. Dabei sind kaum einzelne Goldnanopartikel, sondern hauptsächlich linienförmige Verzweigungen des Golds auf der Substratoberfläche zu erkennen. Selbst nach einer Behandlung von 8 h bei 270 °C auf einer Heizplatte sind in Abbildung 33 (b) noch viele inselförmige Anordnungen des Golds zu sehen, jedoch auch eine Zunahme des partikulären Anteils. Diese Inselausbildung wird auch in der Literatur<sup>53</sup>

#### Hauptteil

beschrieben. Dabei wurde ein 15 nm dicker Goldfilm auf ein Glassubstrat aufgedampft und bei 550 °C behandelt. Über zunehmende Erhitzungsdauer durchlief der Goldfilm eine vernetzte Inselstruktur bis hin zu einzelnen Goldnanopartikeln mit sehr unterschiedlichen Größen.<sup>53</sup> Weiter wird in der Literatur<sup>52</sup> der Zusammenhang zwischen der ursprünglichen Goldfilmdicke und der Goldpartikelgröße nach dem Entnetzungsprozess bei 950°C für 10 min deutlich. Dafür wurden 3, 10 und 20 nm dicke Goldfilme auf Siliziumsubstraten untersucht. Je dicker der Goldfilm war, desto größer waren die nach der Entnetzung erhaltenen Goldpartikel.<sup>52</sup> Eine Reduktion der Filmdicke von 8 nm auf 6 nm führt bereits nach 2 h bei 270 °C zu einem höheren partikulären Anteil als bei den 8 nm dicken Filmen nach 8 h bei 270 °C (vgl. Abbildung 33 (b) + (c)). Eine weitere Reduktion der Goldfilmdicke auf 4 nm und 2 nm führte bereits nach etwa 45 min zu einer Entnetzung bei 270 °C. Um jedoch eine hohe Quecksilberanreicherung und damit eine hohe Sensitivität und Nachweisgrenze zu erreichen, ist eine möglichst große Goldmenge auf der Oberfläche vorteilhaft. Da die 8 nm dicken, entnetzten Goldfilme bei der Tauchbeschichtung zu inhomogenen Filmen führten, wurde mit den 6 nm dicken Goldfilmen weitergearbeitet. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 34 zusammengestellt.



Abbildung 34: (a) Bedampfter Wafer mit einer etwa 6 nm dicken Goldschicht. (b) goldbedampfter Wafer nach der thermischen Behandlung auf einer Heizplatte für 2 h bei 270 °C und (c) Histogramm der erhaltenen Partikelgrößen ohne Silikafilm. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* **9**, 35 (2018).<sup>7</sup>, CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>.

In Abbildung 34 (a) ist die REM Aufnahme eines mit etwa 6 nm Gold homogen bedampfter Wafers abgebildet. Abbildung 34 (b) zeigt das REM Bild eines mit etwa 6 nm Gold bedampften Wafers nach einer thermischen Behandlung für 2 h bei 270 °C auf einer Heizplatte. Die Entnetzung der homogenen Goldschicht ist dabei bereits gut zu erkennen. Es kommt zur Ausbildung von Goldnanopartikeln und inselförmigen Strukturen. Zur Bestimmung der Partikelgröße wurde, soweit möglich, der Durchmesser der Partikel mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogrammes vermessen. Bei den Goldnanoinseln wurden die kürzeren Stellen vermessen, da diese dem Quecksilber geringere Interaktionsmöglichkeiten bieten und somit bei der Anreicherung die limitierenden Stellen darstellen. Das entsprechende Histogramm, mit knapp 2000 Auszählungen zur Partikelgrößenverteilung, ist in Abbildung 34 (c) dargestellt. In dem auf diese Weise erhaltenem Histogramm ist ein Partikelgröße von etwa 30 nm am häufigsten und die Partikelgrößen bei etwa 40 nm und 20 nm ebenfalls stark vertreten. Dieses Ergebnis entspricht der Literatur<sup>53</sup>, in der unterschiedliche Goldfilmdicken auf ein Glassubstrat aufgedampft und anschließend für 10 h bei 550 °C behandelt wurden. Dabei wurden für eine ursprünglich 5 nm dicke Goldfilmschicht Goldnanopartikel mit einer Größe von 23 nm ± 9 nm erhalten. Bei einer 10 nm dicken Goldschicht waren die daraus erhaltenen Goldnanopartikel bereits 132 nm ± 44 nm groß. Eine weitere Zunahme der Goldpartikelgröße war mit zunehmender Goldfilmdicke zu beobachten.<sup>53</sup> In einer weiteren Untersuchung wurden unterschiedliche Goldfilmdicken auf ein Siliziumsubstrat aufgedampft und anschließend bei 950 °C für 10 min entnetzt. Dabei ergibt sich ein Histogramm mit der am häufigsten vorkommenden Partikelgröße von 12 nm für den ursprünglich 3 nm dicken Goldfilm und 140 nm für den zuvor 10 nm dicken Goldfilm. Auch hier führte eine weiter Zunahme der Goldfilmdicke zu größeren Goldnanopartikeln.<sup>52</sup> Somit sind die in dieser Arbeit erhaltenen Goldpartikelgrößen realistisch und werden im Verlauf dieser Arbeit mit Hilfe von X-Ray-Untersuchungen noch genauer bestimmt. Die verwendete Schichtdicke von etwa 6 nm wurde zum einen gewählt, da möglichst viel Gold auf der Substratoberfläche erwünscht war, um eine größtmögliche Anreicherung des Quecksilbers in der zu untersuchenden Probe zu ermöglichen. Andererseits sollte die Entnetzung der aufgedampften Goldschicht unter relativ milden Bedingungen und einfacher Handhabung möglich sein. Um auf das präparierte Substrat eine stabilisierende Schicht aufzubringen, wurde zum einen ein partikelwachstums Ansatz wie im nachfolgenden Kapitel 2.6 beschrieben und zum anderen ein Ansatz mittels Tauchbeschichtung (siehe Kapitel 2.7) getestet.

# 2.6 Partikelwachstums Ansatz

Für diesen Ansatz wurden die optimierten goldnanopartikulären Silizumsubstrate, deren Herstellung und Charakterisierung in Kapitel 2.5 beschrieben wird verwendet. Auf diesen wurde mittels Partikelwachstum eine Silikaschicht aufgebracht, um organische Verunreinigungen auf den Goldnanopartikel zu vermeiden und zur Stabilisierung dieser. Dafür wurde nach einer angepassten Vorschrift der Literatur<sup>130</sup> vorgegangen. Darin wird das Partikelwachstum auf Substraten aus einem Gemisch beschrieben. Dafür

wurde zunächst das Tensid P123 mit NH<sub>4</sub>F in verdünnter Salzsäure unter Rühren gelöst. Anschließend wurde eine Heptan-TEOS Mischung zur Tensidlösung zugegeben, für eine definierte Zeit gerührt und anschließend für eine ebenfalls definierte Zeit stehen gelassen. Daraufhin wurden die vorbereiteten und funktionalisierten Substrate zur Syntheselösung gegeben. Nach der Reaktion folgte eine hydrothermale Behandlung bei 100 °C für 24 h. Zuletzt wurden die Substrate gewaschen und kalziniert. Als Erweiterung wurden darauf basierend unterschiedliche Ansätze und Funktionalisierungen untersucht. Als Substrat wurden reine und mit einer 6 nm dicken Goldschicht bedampft und anschließend bei 270 °C für 2 h entnetzte Silizumwafer verwendet. Die hergestellten Goldnanopartikel wurden mit Hilfe von unterschiedlichen Thiolen und Thiolsilanen wie MPTMS, Octadecanthiol und Propanthiol bzw. die Siliziumoberfläche des Substrates mit OTS funktionalisiert. unterschiedlichen Oberflächenfunktionalisierungen Diese führten 711 Hydrophilieeigenschaften. verschiedenen In der verwendeten Synthesevorschrift<sup>130</sup> wird das Substrat ebenfalls mit eine hydrophoben Funktionalisierung versehen vor dem SBA-15 Partikelwachstum. Jedoch wurden dabei Substrate ohne Goldnanopartikel untersucht. Diese sorgen jedoch für eine höhere Oberflächenunebenheit und erschweren somit einen homogenen Partikelwachstum. Zudem wurden, durch die Zugabe von MPTMS in das Synthesesol, bei einigen Ansätzen die hergestellten Partikel zusätzlich funktionalisiert. Da dabei der Silanteil des MPTMS mit den wachsenden Partikeln im Synthesesol verwächst, befindet sich der Thiolteil zugänglich für das auf der Substratoberfläche befindliche Gold. Nach Zugabe des Sols auf das Substrat sollte somit eine Bindung zwischen den Goldnanopartikel und der Thiolgruppe möglich sein und damit die Anhaftung der Partikel auf der Substratoberfläche verbessern. Dieser Ansatz wurde, zu relativ dichten von Partikel bewachsenen SBA-15 Substraten, optimiert und Anreicherungsversuche durchgeführt. Die zu dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse können im Detail in der Arbeit von Matthias Hänle<sup>113</sup> nachgelesen werden. Da bei keiner Kombination des Partikelwachstumsansatz eine vollständige und somit stabilisierende Bedeckung der Goldnanopartikel

#### Hauptteil

erreicht werden konnte, konnten diese in Spülversuchen im Waschwasser detektiert werden. Ein Verlust der Goldnanopartikel, bei der Behandlung in wässrigen führt zu einer Abnahme der Systemen, Quecksilber-Anreicherungseigenschaften und macht eine stabile Kalibrierung unmöglich.<sup>a</sup> Somit konnte dieser Ansatz zum Nachweis von Quecksilber in wässrigen Systemen nicht weiterverwendet werden. Das erforderliche System sollte also einen vollständig bedeckenden Film zur Stabilisierung der Goldnanopartikel als oberste Schicht haben. Des Weiteren sollte der Film zwar Verunreinigungen von außen abhalten, jedoch die Zugänglichkeit der Quecksilberionen gewähren. Diese Anforderungen wurden durch die Herstellung hochporöser und homogener Filme mittels Tauchbeschichtung realisiert. Das entsprechende Vorgehen und die erhaltenen Ergebnisse sind in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben und diskutiert.

# 2.7 Tauchbeschichtung

Bei diesem Ansatz wurden, im Gegensatz zum Ansatz in Kapitel 2.4, zunächst die Goldnanopartikel und anschließend der mesoporöse Silikafilm als stabilisierende Schicht auf das Substrat aufgebracht. Dazu mussten zunächst die Substrate präpariert und anschließend mittels Tauchbeschichtung der hochgeordnete Silikafilm aufgetragen werden. Eine detaillierte Beschreibung der Substratpräparation wurde bereits im Kapitel 2.5 zusammengefasst. Die, mit Hilfe des in Kapitel 2.3 beschriebenen Systemaufbaus, hergestellten mesoporösen Filme werden in den nachfolgenden Kapiteln 2.7.1, 2.7.2 und 2.7.3 charakterisiert und die erhaltenen Ergebnisse mit der Literatur verglichen.

### 2.7.1 Silikafilm

Nach dem ein mechanisch und chemisch stabiles Substrat und eine adäquate Goldschicht mit entsprechender thermaler Behandlung zur Generierung von Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche gewählt wurde, konnte als nächstes die Herstellung des Silikafilms untersucht werden. Dabei war es wichtig einen homogenen und porösen Film mittels Tauchtechnik herzustellen. Die Porosität des Filmes ist relevant für die Quecksilberanreicherung in wässrigen Systemen und somit zur Realisierung des Anwendungsbereichs. Das Porensystem sollte daher aus möglichst großen Poren besten und eine Struktur haben, welche eine Diffusion des Quecksilbers ermöglicht. Somit wurde als Tensid das nicht-ionische Triblockcopolymer Pluronic® F-127 gewählt. Die Wahl einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70% wurde bereits in Kapitel 1.2.1 diskutiert und zusätzlich durch die Arbeit<sup>129</sup> inspiriert. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden zusätzliche relative Luftfeuchtigkeiten (vgl. Kapitel 7.1) getestet, welche für weitere Untersuchungen aufbauend auf dieser Arbeit interessant sein könnten. Als nächstes musste eine passende Ziehgeschwindigkeit für den Eintauchvorgang gefunden werden, um einen möglichst homogenen Film mit einer adäquaten Dicke als Schutzschicht der Goldnanopartikel zu generieren. Die Schutzschicht sollte weiterhin die Zugänglichkeit des Goldes gewähren und somit eine Anreicherung des Quecksilbers ermöglichen.

#### 2.7.1.1 Ziehgeschwindigkeit

Da die Arbeitsgruppe um Grosso *et al.*<sup>44</sup> einen Zusammenhang zwischen der Dicke des Films und der Ziehgeschwindigkeit formulierte, wurden unterschiedliche Ziehgeschwindigkeiten getestet, um die optimal Dicke für die geforderte Anwendung zu finden. Dafür wurden die entstandenen Silikafilme bei Ziehgeschwindigkeiten von 0,01 mm·s<sup>-1</sup>, 0,05 mm·s<sup>-1</sup>, 2,5 mm·s<sup>-1</sup>, 5,5 mm·s<sup>-1</sup> und 7,5 mm·s<sup>-1</sup> mittels FIB-REM unter anderem auf ihre Dicke untersucht. Dabei wurde jeder Teststreifen in einer Doppelbestimmung mit jeweils zwei Querschnittsbildern und je zehn Messungen pro Querschnittsbild und somit jeweils insgesamt 40 Messdaten bestimmt. Dafür wurde jeweils etwa die Mitte des Filmes untersucht. Der Verlauf der erhaltenen Ergebnisse ist in Abbildung 35 dargestellt.



Abbildung 35: Erhaltene Silikafilmdicken in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeiten mit 0,01 mm·s<sup>-1</sup>, 0,05 mm·s<sup>-1</sup>, 2,5 mm·s<sup>-1</sup>, 5,5 mm·s<sup>-1</sup> und 7,5 mm·s<sup>-1</sup> auf Siliziumsubstraten mit Goldnanopartikeln nach thermaler Behandlung einer 6 nm dicken Goldschicht für 2 h bei 270 °C. Die Filmdicken wurden in einer Doppelbestimmung ermittelt.

In Abbildung 35 ist der von der Ziehgeschwindigkeit abhängige Filmdickenverlauf zu sehen. Dabei kann eine Abnahme der Filmdicke bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0,01 mm·s<sup>-1</sup> zu 0,05 mm·s<sup>-1</sup> beobachtet werden. Bei einer weiter steigenden Ziehgeschwindigkeit zwischen 2,5–7,5 mm·s<sup>-1</sup> ist eine erneute Zunahme der Filmdicken zu erkennen. Die Variation der
Ziehgeschwindigkeit führt zu Filmdicken von 1180 nm ± 60 nm für 0,01 mm s<sup>-1</sup>, für 0,05 mm·s<sup>-1</sup>, 100 nm ± 10 nm 390 nm ± 80 nm für  $2,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $150 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  für 5,5 mm·s<sup>-1</sup> und 200 nm ± 10 nm für 7,5 mm·s<sup>-1</sup>. Der erhaltene Verlauf wird auch in der Literatur<sup>44</sup> beschrieben. Demzufolge sind bei sehr langsamen Ziehgeschwindigkeiten die Kapillareffekt von besonderer Bedeutung. Dabei trocknet der obere Teil des aufgetragenen Materials auf Grund des leicht flüchtigen Lösungsmittels und wird gleichzeitig vom darunter befindlichen Gemisch mit weiterem Sol versorgt. Somit entsteht ein besonders dicker Film mit einer Dicke von etwa 1 µm.44 Damit stimmen die dicksten erhaltenen Silikafilme mit einer Filmdicke von etwa 1180 nm ± 60 nm bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0,01 mm s<sup>-1</sup> sehr gut mit den in der Literatur erhaltenen Filmdicken überein und können dem Kapillarbereich zugeordnet werden. Eine minimale Filmdicke hingegen wird für Ziehgeschwindigkeiten zwischen 0,2 mm·s<sup>-1</sup> und 0,8 mm·s<sup>-1</sup> beschrieben und hängt von dem jeweiligem System ab.<sup>44</sup> Für schnelle gleichbleibende Ziehgeschwindigkeiten kann die resultierende Filmdicke für nicht verdampfende newtonsche Flüssigkeiten mit der Landau-Levich-Gleichung approximiert werden. Dabei sind Parameter wie die Oberflächenspannung, Viskosität und die Dichte des Sols als auch die Schwerkraft entscheidet. Es werden mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit dickere Filme erhalten.44 Auch dies stimmt mit den erhaltenen Ergebnissen überein. Somit kann zusammenfassend festgehalten werden, dass mit sehr langsamen Ziehgeschwindigkeiten (0,01 mm·s<sup>-1</sup>) die dicksten Filme hergestellt werden konnten. Mit weiter steigendender Ziehgeschwindigkeit (0,05 mm·s<sup>-1</sup>) konnte eine deutliche Abnahme der beobachtet werden. Bei den Ziehgeschwindigkeiten von Filmdicke 2,5–7,5 mm·s<sup>-1</sup> war wieder eine deutliche Zunahme der Filmdicken zu erkennen. Wobei die erhaltene Filmdicke bei einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> höchstwahrscheinlich nicht die theoretisch geringste Filmdicke darstellt. Diese sollte laut Literatur<sup>44</sup> bei einer Ziehgeschwindigkeit zwischen 0,2 mm·s<sup>-1</sup> und 0,8 mm·s<sup>-1</sup> erhalten werden. Der Fokus dieser Arbeit liegt bei der Herstellung möglichst stabiler und mehrfach verwendbaren Silikafilmen in wässriger Umgebung. Dabei können Auflösungseffekte mit zunehmenden

Anwendungszyklen nicht verhindert werden, wodurch ganz dünne Filme sich als ungeeignet erweisen können. Somit wurden Filme im Ziehbereich von 0,2 mm·s<sup>-1</sup> und 0,8 mm·s<sup>-1</sup>, welche theoretisch die dünnsten Filme ergeben, nicht weiter untersucht. Für die untersuchten Ziehgeschwindigkeiten hingegen ist eine Zusammenstellung der Filmoberflächen in der nachfolgenden Abbildung 36 dargestellt.



Abbildung 36: Übersicht der erhaltenen Silikafilme auf einem Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikeln auf der Oberfläche hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von (a)  $0,01 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , (c)  $2,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und (e)  $7,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und anschließender Kalzinierung.

In Abbildung 36 sind die REM Aufnahmen der untersuchten Silikafilme zu sehen. Dabei wurden die Filme auf einem Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikeln auf der Oberfläche mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten aufgebracht. Die daraus resultierenden Filmdicken entsprechen der obigen Diskussion (vgl. Abbildung 35). Für den dicksten Silikafilm (vgl. Abbildung 36 (a)) ist eine hohe Brüchigkeit, besonders im oberen Drittel des Teststreifens, zu erkennen. Selbst in etwa der Mitte des Teststreifens sind in Abbildung 36 (a) deutliche Brüche, Unebenheiten und streifenförmige Anordnungen zu sehen. Diese sehr langsame Ziehgeschwindigkeit von 0,01 mm·s<sup>-1</sup> kann dem Kapillaritätsystem nach Faustini et al.44 zugeordnet werden. Dabei verdampft das Lösungsmittel noch während der Rausziehbewegung des Tauchbeschichtungsvorgangs, wodurch das trockene Silikamaterial mittels Kapillarkräfte weiter mit dem sich darunter befindlichen Silikasol versorgt wird und der Film an Dicke zunimmt (vgl. auch Kapitel 1.2).<sup>44</sup> Bei einer Teststreifenlänge von insgesamt 4 cm und einer davon mit Goldnanopartikeln besetzt Fläche von 3 cm x 0,5 cm, ergibt sich eine Tauchbeschichtungszeit der Goldnanopartikelfläche bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0,01 mm·s<sup>-1</sup> von etwa 50 min. Durch diese relativ lange Versorgung des bereits trockenen Silikaanteils im oberen Bereich des Teststreifens wird dieser immer dicker und anschließend beim Kalzinieren brüchig Film mit streifenförmigen Anordnungen generiert. Zudem werden dadurch die Goldnanopartikel von der Substratoberfläche desorbiert, so dass nach der Kalzinierung im oberen Bereich der Silikafilm samt Goldnanopartikel abbröckelt. Dies konnte nicht nur mit bloßem Auge beobachtet werden, sondern auch mit den nach nachfolgend beschriebenen Waschversuchen von Vivian Stock gezeigt werden. Dabei wurde mehr Gold im Waschwasser der Silikafilme, hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,01 mm·s<sup>-1</sup>, gefunden als für Teststreifen ohne Silikafilm. In Abbildung 36 (b) sind deutliche kreisförmige Trocknungseffekte, wie sie auch in der Literatur<sup>131</sup> beschrieben werden, zu erkennen. Da dieser Silikafilm mit einer relativ langsamen Ziehgeschwindigkeit von 0,05 mm·s<sup>-1</sup> hergestellt wurde ist es auch hier sehr wahrscheinlich, dass das Kapillarsystem hier dominant ist. Jedoch verkürzt sich

die Tauchbeschichtungszeit auf etwa 10 min, wodurch sich eine geringere Filmdicke ergibt. Der Teststreifen in Abbildung 36 (e) zeigt deutliche Brüche und freilegende Goldnanopartikel. Zudem konnte zwar für diesen Teststreifentyp in einer Doppelbestimmung eine Filmdicke von 200 nm ± 10 nm erhalten werden, jedoch konnten deutliche Abweichungen von diesem Wert im weiteren Untersuchungsverlauf festgestellt werden. Auch beim Teststreifen in Abbildung 36 (b) konnten relativ große Filmdickenschwankungen festgestellt werden. Dabei kann ein wellenförmiger Verlauf des Silikafilm auf der Substratoberfläche gesehen werden. Die untersuchten Teststreifen in Abbildung 36 (c) und Abbildung 36 (d) sehen relativ bruchfrei und gleichmäßig aus und sind somit besonders interessant für weitere Untersuchungen. Um weitere Erkenntnisse zu erlangen wurde zunächst der Teststreifen mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer Filmdicke von etwa 100 nm hergestellt bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % genauer untersucht. Mit diesen Parametern konnte nämlich der vielversprechendste Teststreifen, in Hinsicht auf Homogenität und Bruchfreiheit, hergestellt werden. Der Einfluss der Ziehgeschwindigkeit und somit der Silikafilmdicke auf die Quecksilberanreicherung wurde für diese Teststreifen in der Abschlussarbeit<sup>132</sup> von Simon Ludwig Schimana (vgl. Kapitel 7.2) genauer untersucht. Dabei reicherte der Teststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche und einem Silikafilm hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> mehr Quecksilber an als der unter gleichen Bedingungen hergestellte und angereicherte Teststreifen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 5,5 mm·s<sup>-1</sup>. Ein möglicher Grund dafür könnten die unterschiedlichen Dicken der beiden Teststreifen sein. Um nun den stabilisierenden Einfluss des hergestellten Silikafilms auf die Goldnanopartikel zu überprüfen wurden diverse Spülversuche mit einigen der Teststreifen von Vivian Stock<sup>a</sup> erarbeitet und durchgeführt. Dabei wurden die Teststreifen jeweils für 5 min in 5 mL ultra pure water (UPW) und anschließend in einer UPW Mischung mit 0,5 % HCl ohne rühren behandelt. Daraufhin wurden die Teststreifen jeweils in 5 mL UPW für 10 s unter Rühren bei 1000 rpm und zuletzt analog in einer 0,5 % HCl in UPW Lösung behandelt. Zu Letzt wurde das

Waschwasser mittels TXRF auf seinen Goldgehalt untersucht. Bei den Substraten ohne Silikafilm über den Goldnanopartikeln wurden insgesamt 259,43 ng Gold bei einer Fläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> detektiert. Wobei im ohne die Waschwasser rühren Goldkonzentration unterhalb der Detektionsgrenze lag und das meiste Gold (223,81 ng) unter rühren bei 1000 rpm für 10 s in UPW mit 0,5 % HCl Zusatz detektiert werden konnte. Unter gleichen Bedingungen ohne HCl Zusatz konnten zusätzliche 35,62 ng Gold gefunden werden. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0,01 mm·s<sup>-1</sup> und somit einer Filmdicke von etwa 1 µm wurden bei einer gleichen Fläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> sogar bis zu 494,81 ng Gold im Waschwasser detektiert. Auf Grund des relativ dicken Films ist dieser, besonders im oberen Drittel, sehr brüchig, wodurch die darunter liegenden Goldnanopartikeln nicht stabilisiert und herunter gewaschen werden können. Die Ziehgeschwindigkeit von 7,5 mm·s<sup>-1</sup> führte zu weniger brüchigen, etwa 200 nm dicken Filmen und zu einer Goldmenge von bis zu 10,58 ng im gesamten Waschwasser. Hierbei wird deutlich welchen Einfluss Brüche im Silikafilm haben. Sie führen zu einem Goldverlust auf der Substratoberfläche und somit zu einer verringerten Möglichkeit zur Quecksilberanreicherung. Bei einer gewählten Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> konnte ein homogener, etwa 100 nm dicker, poröser und hoch geordneter Silikafilm über den Goldnanopartikeln hergestellt werden. In den entsprechenden Spülvorgängen konnte kein Gold im Waschwasser gefunden werden. Somit konnte der stabilisierende Effekt eines solchen homogenen Films auf die Goldnanopartikel bewiesen werden<sup>a</sup>.

#### 2.7.1.2 XRD - Ergebnisse

Weitere Untersuchungen ergaben bei der Verwendung von Substraten mit Goldnanopartikeln auf der Oberfläche Kleinwinkeldiffraktogramme mit bis zu drei signifikanten Reflexen. Ein entsprechendes Diffraktogramm ist in Abbildung 37 dargestellt.



Abbildung 37: Röntgenstrukturanalyse mit drei signifikanten Reflexen bei 1,02°, 1,49° und 1,88° entsprechen einer *Ia3d* (Reflex bei 1,02° und 1,88°) und *Im3m* (Reflex bei 1,49°) kubischen Struktur mit  $d_1 = 86$  Å,  $d_2 = 59$  Å und  $d_3 = 47$  Å und deren Verhältnisse von 1,45 und 1,84 eines mesoporösen Silikafilms hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> auf einem Siliziumwafer mit Goldnanopartikeln generiert aus einer 6 nm dicken Goldschicht mit anschließender thermischen Behandlung für 2 h bei 270 °C als Substrat. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* **9**, 35 (2018).<sup>7</sup>, CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>.

In Abbildung 37 sind die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse für die, bei etwa 70 % Luftfeuchtigkeit und einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup>, hergestellten Silikafilme dargestellt. Hierfür wurde ein Siliziumwafern mit Goldnanopartikeln als Substrat verwendet. Dabei sind bis zu drei Reflexe für die hergestellten Silikafilme zu erkennen. In Mehrfachbestimmungen waren im Kleinwinkelbereich häufig jedoch nur zwei Reflexe sichtbar. Ein möglicher Grund könnten geringe Tensidreste im Porensystem des Silikafilms sein, welche zu einer geringeren Reflexintensität bei der Röntgenbeugung führen können. Der Verdacht des Vorhandenseins minimaler Tensidreste konnte mittels Raman-Spektroskopie (vgl. Abbildung 107) verstärkt werden. Um den Effekt von Tensid im Porensystem zu verdeutlichen, wurden zwei Silikafilme auf einem Substrat mit Goldnanopartikeln aufgebracht. Einer der beiden Teststreifen wurde zum Schluss für 5 min bei 400°C mit einer Aufheizrampe von etwa 20°C·min<sup>-1</sup> kalziniert und der andere Teststreifen wurde nicht kalziniert. Anschließend wurden eine Röntgenbeugungsuntersuchung für beide Teststreifen durchgeführt. Die erhaltenen Diffraktogramme sind im Anhang in Kapitel 7.1 dargestellt. Dabei ist beim nicht kalzinierten Film nicht mal der erste signifikante Reflex mit der gewöhnlich höchsten Intensität zu erkennen.

Weiter konnte durch die Berechnung des Netzebenenabstands aus dem Diffraktogramm in Abbildung 37, mit Hilfe der Bragg-Gleichung, eine Zuordnung der *hkl*-Ebenen erfolgen und die Berechnung der Einheitszelle durchgeführt werden. Dafür müssen  $\lambda$  und  $\theta$  bekannt sein. Da es sich bei unserer Energiequelle um eine Cu K- $\alpha$  Strahlung handelt, kann für  $\lambda$  = 1,5406 Å angenommen und die 2 $\theta$ -Werte aus den erhaltenen Reflexmaxima im Kleinwinkelbereich entnommen werden. Eine Übersicht der erhaltenen und berechneten Werte ist in der folgenden Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Zusammenstellung der erhaltenen  $\theta$ -Werte der drei Reflexe, deren mittels Bragg-Gleichung berechneten Netzebenenabstände und das Verhältnis der Netzebenenabstände

Θ <sub>1</sub> /°	Θ <sub>2</sub> /°	Θ <sub>3</sub> /°	d₁/Å	d₂/Å	d₃/Å	$d_1/d_2$	$d_1/d_3$
0,51	0,75	0,94	86	59	47	1,45	1,84

In Tabelle 5 sind die halbierten 20-Werte der drei Reflexe aus dem Diffraktogramm in Abbildung 37, deren Netzebenenabstände und das Verhältnis dieser zusammengefasst. Durch die Verhältnisse der berechneten Netzebenenabstände kann eine Zuordnung zu den entsprechenden Raumgruppen erfolgen und mit der Literatur abgeglichen werden. In der Literatur<sup>133</sup> werden bei der Verwendung von unteranderem Pluronic F127 unterschiedlicher Symmetrien wie Fm3m, p6m, Ia3d und Im3m erhalten. Werden die Netzebenenabstände dieser Raumgruppen mit den erhaltenen verglichen, so wird deutlich, dass eine eindeutige Zuordnung erschwert ist. In der Literatur<sup>134</sup> wird eine hexagonale Struktur bei der Verwendung von unteranderem Pluronic F127 mit Netzebenenverhältnissen von  $1:\sqrt{3}:2$ erhalten. Damit würden weder das erhaltene  $d_1/d_2$  noch das das  $d_1/d_3$ Verhältnis passen. Jedoch wird in dieser Literatur weiter von der la3d Symmetrie berichtet bei der Verwendung geringer Mengen an F127 als Tensid. In der Literatur<sup>135</sup> sind die Kleinwinkeldiffraktogramme einer *Ia3d* kubischen Symmetrie dargestellt. Dabei ergeben die Verhältnisse der Netzebenabstände für die hkl Ebenen 211 zu 420 etwa 1,8 und sind somit mit dem erhaltenen  $d_1/d_3$ Werten im guten Einklang. Auch wird die Schulter (220) beim Kalzinieren an der

Luft bei 500°C nicht gesehen. In der Literatur<sup>136</sup> wird ebenfalls ein Verhältnis der Netzebenabstände für die *hkl* Ebenen *211* zu *420* etwa 1,8 erhalten. Auch wenn bei beiden Synthesen kein Pluronic F127 verwendet wurde, passt das 1,8-Verhältnis gut überein und in der Literatur<sup>137</sup> wird bei der Verwendung von F127 unter anderem ebenfalls eine *la3d* Symmetrie beschrieben. In Literatur<sup>138</sup> werden unter Verwendung von F127 als Tensid eine *lm3m* Symmetrie erhalten. Die erhaltenen Reflexe haben d-Werte von d<sub>1</sub>=12,8, d<sub>2</sub>=9,03 und d<sub>3</sub>=7,38 und damit d<sub>1</sub>/d<sub>2</sub>=1,42 und d<sub>1</sub>/d<sub>3</sub>=1,73. Damit passt das d<sub>1</sub>/d<sub>2</sub> Verhältnis sehr gut mit den erhaltenen Werten überein aber das d<sub>1</sub>/d<sub>3</sub> Verhältnis nicht. In der Literatur<sup>133</sup> werden für die *Fm3m* Symmetrie Verhältnisse von  $\sqrt{3}$ :  $\sqrt{4}$ beschrieben, wodurch die erhaltenen Verhältnisse nicht übereinstimmen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass primär die *la3d* Symmetrie mit zwei Reflexen und einem d<sub>1</sub>/d<sub>2</sub> Verhältnis von etwa 1,8 erhalten werden (vgl. Kapitel 7.1). Der zusätzliche Reflex in Abbildung 37, welcher nur selten gesehen wurde, kann der der *Im3m* Symmetrie zugeordnet werden.

Zusätzlich kann die Kristallitgröße des Goldes auf der Substratoberfläche mit Hilfe einer Gaussanpassung und der Scherrer-Gleichung bestimmt werden. Hierzu wurde der Reflex bei einem 20-Werte von etwa 38° ausgewertet. Dieser kann der *111*-hkl-Ebene des Goldes zugeordnet werden und ergibt eine Kristallitgröße von etwa 31 nm. Hierfür wurde zunächst der 20-Bereich des Weitwinkeldiffraktogramms zwischen 37,422° und 39,435° mit einer Gausskurve angepasst. Dadurch konnte unter andrem das Reflexmaxima und die Halbwertsbreite bestimmt und anschließend in die Scherrer-Gleichung eingesetzt und somit die Goldkristallitgrößen bestimmt werden. Für die Berechnung wurde für k = 0,9 und für die Wellenlänge  $\lambda$  = 1,5406 Å eingesetzt, da es sich um eine Cu K- $\alpha$  Strahlenquelle handelt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die Goldkristallitgrößen analog bestimmt. Das erhaltene Ergebnis entspricht denen aus REM-Aufnahmen vermessenen Partikelgröße. Aufgetragen in einem Histogramm (siehe Abbildung 34), war ein Großteil der vermessenen Kristalle bei einer Größe von etwa 30 nm.

### 2.7.1.3 Untersuchung des Porensystems

Um die, im unteren Nanometerbereich, entstandenen Poren visualisieren zu können braucht es eine hochauflösende Charakterisierungsmethode. Somit wurde unter anderem das TEM mit seiner hohen Auflösung gewählt. Da es sich hierbei um eine Charakterisierung mittels Transmission handelt musste der zu untersuchende Film vom verwendeten Substrat umgebettet werden. Dafür wurde ein alternatives Substrat während der Tauchbeschichtung verwendet, da eine Abtrennung vom Siliziumsubstrat nicht realisierbar war. Somit wurde der Beschichtungsvorgang auf Aluminiumfolie unter Beibehalt der anderen Parameter wie Ziehgeschwindigkeit und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Nach der anschließenden Trocknung und Kalzinierung konnte der hergestellte Film in Epoxidharz gebettet und vom Substrat abgezogen werden. Nach dem Abziehen wurde der Film erneut in Epoxidharz gebettet, ausgehärtet, in Streifen geschnitten und auf ein TEM-grid aufgebracht. Anschließend konnten die erhaltenen Querschnitte am TEM visualisiert werden. Der auf diese Weise erhaltene Film ist in Abbildung 38 und Abbildung 39 dargestellt.



Abbildung 38: TEM Querschnittsaufnahmen eines Silikafilms, welcher auf Aluminiumfolie als Substrat mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % beschichtet und anschließender in Epoxidharz eingebettet und geschnitten wurde.

Wie in Abbildung 38 zu sehen ist handelt es sich bei dem, unter den eingestellten Parametern, hergestellten Silikafilme um einen homogenen und hochporösen Film. Zusätzlich konnte aus den erhaltenen TEM Aufnahmen ein Porengröße von etwa 6 nm bestimmt werden. Bei weiterem Reinzoomen in die mesoporöse Struktur des Silikafilms können weiter Informationen erhalten werden. Ein entsprechendes Bild ist in Abbildung 39 dargestellt.



Abbildung 39: Zoom in die mesoporöse Silikaschicht mittels TEM-Aufnahmen eines in Epoxidharz eingebetteten Querschnitts, hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % unter Verwendung von Aluminiumfolie als Substrat. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* **9**, 35 (2018).<sup>7</sup>, CC BY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

Die in Abbildung 39 erkennbare kubische Anordnung der Poren ist im Einklang mit den erhaltenen Kleinwinkelergebnissen (vgl.Abbildung 37) und der dazugehörigen Diskussion. Dabei konnte eine Zuordnung der signifikantesten Reflexe zur *Ia3d* Symmetrie vorgenommen werden. In der Literatur<sup>136</sup> sind unterschiedliche Querschnitte der *Ia3d* Symmetrie dargestellt. Durch einen Vergleich der entsprechenden TEM Bilder kann eine Zuordnung erfolgen. Dabei kann der kubische Teil einem *110*-Schnitt und die "hexagonal" aussehende Anordnung einem *311*-Schnitt durch den *Ia3d* Film zugordnet werden. Um die Filmoberfläche noch genauer zu untersuchen wurden TEM-grids am Siliziumsubstrat fixiert und eine Tauchbeschichtung mit einem herkömmlich hergestelltem Silikasol mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % beschichtet. Anschließend wurden die TEM-grids mit dem darauf haftenden Film am TEM untersucht. Die erhaltenen Bilder sind in Abbildung 40 zusammengefasst.



Abbildung 40: TEM Aufnahmen der Silikafilme hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit TEM grids fixiert auf einem Silizumwafer als Substrat. Dabei stellt (a) die mittlere Höhe und (b) den unteren Teil auf dem Substrat dar.

In Abbildung 40 (a) ist der entstandene Silikafilm auf mittlerer und in Abbildung 40 (b) auf unterer Höhe des Substrates zu sehen. Dabei sind ebenfalls, wie zuvor beschrieben, die unterschiedlichen Ausrichtungen des *la3d* Silikafilms zu erkennen. Zusätzlich konnte mittels Kryptonsorptionsmessung eine zugängliche Oberfläche von etwa 1000 m<sup>2</sup>·cm<sup>-3</sup> ermittelt werden.

### 2.7.1.4 Goldnanopartikelgröße

Anschließend wurde mittels REM-Untersuchungen die Morphologie des Silikafilms auf den Goldnanopartikeln überprüft. Eine entsprechende Aufnahme ist in Abbildung 41 zu sehen.



Abbildung 41: REM-Aufnahmen eines Silikateststreifens mit Goldnanopartikeln auf dem Substrat generiert aus einer 6 nm dicken Goldschicht und anschließender thermischer Behandlung für 2 h bei 270 °C und darauf folgender Beschichtung mit einem Silikasol bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup>. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* **9**, 35 (2018).<sup>7</sup>, CC BY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

In Abbildung 41 sind die Goldnanopartikel als helle Punkte, auf Grund ihrer höheren Elektronendichte im Vergleich zum Silikafilm, gut zu erkennen. Der darüber liegende mesoporöse Silikafilm führt zu einer Abschwächung der Helligkeit der Goldnanopartikel und ist als homogene Schicht zu identifizieren. Bei der Aufnahme handelt es sich um einen Teil des hergestellten Teststreifens welcher, zur Visualisierung mittels REM, zugeschnitten werden musste und somit eine Bruchstelle aufweist. An dieser liegen die Goldnanopartikel unbedeckt vor und können als helle Punkte deutlich erkannt werden. Der deckende Silikafilm weist keine relevanten Defektstellen oder Brüche auf. Als nächstes wurde der stabilisierende Effekt des Silikafilms auf die Goldnanopartikel bei thermischen Anwendungen untersucht. Dafür wurden die Goldnanopartikelgrößen zweier Versuchsaufbauten verglichen. Als Substrat wurde für beide Ansätze ein herkömmlicher mit Goldnanopartikeln versehener Siliziumwafer verwendet. Als nächstes wurde einer davon mittels Tauchbeschichtung mit einem stabilisierenden Silikafilm versehen und kalziniert. Der andere Teststreifen wurde direkt kalziniert, ohne vorherige Aufbringung eines stabilisierenden Films. Anschließend wurden die Goldnanopartikelgrößen durch Auswertung der jeweiligen REM-Bilder, mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogrammes, ausgewertet. Die daraus erhaltenen Histogramme sind in Abbildung 42 und Abbildung 43 zu sehen.



Abbildung 42: Histogramm der Goldpartikelgrößen nach der Behandlung einer etwa 6 nm dicken Goldschicht auf einem Silizumwafer für 2 h bei 270 °C und anschließender Kalzinierung für 5 min bei 400 °C ohne deckenden Silikafilm. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* **9**, 35 (2018).<sup>7</sup>, CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>.

In Abbildung 42 ist die Häufigkeit der Goldnanopartikelgrößen nach der thermischen Behandlung bei 270 °C für 2 h und anschließender Kalzinierung für 5 min bei 400 °C (Aufheizrampe: etwa 20 °C·min<sup>-1</sup>) dargestellt. Dafür wurde das Substrat mit einer etwa 6 nm dicken Goldschicht bedampft und danach die thermischen Behandlungen durchgeführt. Die Partikelgrößenverteilung ändert sich im Vergleich zu denen ohne zusätzlichen Kalzinierungsschritt nicht merklich, siehe Abbildung 34.

Anschließend wurde die Partikelgrößenverteilung nach der standardmäßigen Herstellung der Teststreifen überprüft. Hierzu wurde eine 6 nm dicke Goldschicht auf den Silizumwafer aufgedampft und dieser darauf hin für 2 h bei 270 °C auf einer Heizplatte behandelt. Anschließend wurden das Substrat mit einem hochporösen Silikafilm mit einer Filmdicke von etwa 100 nm mittels Tauchbeschichtung bedeckt. Zu Entfernung des Tensids wurde der Teststreifen für 5 min bei 400 °C (Aufheizrampe: etwa 20 °C·min<sup>-1</sup>) kalziniert. Die Auswertung der Partikelgrößen erfolgte an Stellen des Teststreifens an denen



der Silikafilm auf Grund der Präparation für die REM-Aufnahmen etwas abgeplatzt ist. Das entsprechende Histogramm ist in Abbildung 43 dargestellt.

Abbildung 43: Histogramm der Goldpartikelgrößen nach dem aufdampfen einer 6 nm dicken Goldschicht auf das Silizumsubstrat, anschließender Generierung von Goldnanopartikeln durch thermische Behandlung für 2 h bei 270 °C und darauf folgender Aufbringung eines Silikafilms mittels Tauchbeschichtung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und anschließender Kalzinierung für 5 min bei 400 °C mit einer Aufheizrampe von etwa 20 °C·min<sup>-1</sup>. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* **9**, 35 (2018).<sup>7</sup>, CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>.

In Abbildung 43 ist eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu kleineren Partikeln, im Vergleich zu den Histogrammen ohne hochporösen Silikafilm (vgl. Abbildung 42) als stabilisierende Lage, zu erkennen. Somit verhindert der aufgebrachte Silikafilm das Sintern der Goldnanopartikel zu größeren Agglomeraten. Er fixiert die Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche und wirkt damit auch unter thermischen Bedingungen stabilisierend auf die Goldnanopartikel. Ein weiterer Erklärungsansatz für die Abnahme der Goldpartikelgröße unter Anwesenheit eines mesoporösen Silikafilms könnten Diffusionseffekte sein. Diese können auch bei den Querschnittsaufnahmen am FIB-REM beobachtet werden. Eine entsprechende Querschnittsaufnahme ist in Abbildung 44 dargestellt.



Abbildung 44: Querschnittsaufnahme mittels FIB-REM eines hergestellten Silikateststreifens mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit Goldnanopartikel generiert aus einer 6 nm dicken aufgedampften Goldschicht durch Behandlung für 2 h bei 270 °C. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* **9**, 35 (2018).<sup>7</sup>, CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>.

In Abbildung 44 ist die Querschnittsaufnahme eines Silikateststreifens zu sehen. Dabei wurde der untersuchte Silikafilm mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % hergestellt. Die Querschnittsaufnahem wurde mit Hilfe eines FIB-REM erstellt. Dafür musste der hergestellte Teststreifen zunächst mittels Leitsilber auf einem Probentisch angebracht werden. Anschließend wurde die zu untersuchende Stelle mit einer Platinschicht versehen, um die Aufladung der Probe und Kanteneffekte zu vermeiden. Daraufhin konnte mit dem fokussiertem Ionenstrahl entlang der Dicke des Films die entsprechende Schicht abgetragen werden. Zuletzt konnte der erhaltene Querschnitt mittels Elektronenstrahluntersuchung visualisiert werden. Es ist ein etwa 100 nm dicker Silikafilm über den Goldnanopartikeln zu erkennen. Diese sind als helle Punkte zu erkennen, da sie eine höhere Elektronendichte haben als der Silikafilm. Dabei sind helle Ausläufer in den Silikafilm zu erkennen. Dies könnten Verdampfungseffekte mit anschließender Rekondensation der Goldnanopartikel sein aber auch Goldnanopartikel in einer weiter hinten liegenden Ebene. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass durch thermische Behandlungen in Kombination mit einer hochporösen Silikaschicht als oberste Lage Verdampfungs- und Rekondensationseffekte der darunter liegenden Goldnanopartikel stattfindet und sich somit die Partikelgrößenverteilung zu kleineren Werten hin verschiebt. Als nächstes soll im Kapitel 2.7.2 auf die Charakterisierung der erhaltenen Titandioxidfilme eingegangen werden.

## 2.7.2 Titandioxidfilm

### 2.7.2.1 Charakterisierung

Nach dem in dem vorherigen Kapiteln 2.7.1 die erfolgreich stabilisierenden Silikafilme charakterisiert und diskutiert wurden, kann nun ein weiteres Material als mögliche Schutzschicht untersucht werden. Dabei eignet sich Titandioxid nicht zuletzt auf Grund seiner photokatalytischen und selbstreinigenden Eigenschaften und seiner hohen Stabilität in Wasser für diese Aufgabe. Ziel war es dabei einen Teststreifen zum Nachweis von Quecksilber in wässrigen Systemen mit einer stabilisierenden mesoporösen Titandioxidschicht herzustellen. Die Schicht sollte zum einen die Goldnanopartikel auf dem Silizumwafer stabilisieren und somit ein Herunterwaschen dieser bei der Anwendung in wässrigen Systemen verhindern. Zusätzlich sollte der Schutzfilm mittels UV-Licht einfach aktivierbar und somit leicht zu reinigen sein. Dadurch wäre es denkbar den Teststeifens nach Verwendung in Real- oder Proben mittels UV-Bestrahlung proteinreichen von organischen Verunreinigungen zu befreien, bevor das Quecksilber thermal freigesetzt wird. Der große Vorteil dieser Art von Film offenbart sich vollständig bei Anwendungen in stark verunreinigten Gewässern, wie z.B. Kläranlagen, deren Quecksilberkonzentration ebenfalls einer strengen Überwachung unterliegt. Um solche funktionellen Filme herzustellen und zu optimieren, wurden verschiedene Titandioxidsols hergestellt und mittels Tauchbeschichtung und unterschiedlicher Parameter, wie Variation der Ziehgeschwindigkeit, auf das Substrat aufgebracht. Als Substrat wurde hier, analog zu den Silikafilmen, ein mit 6 nm Gold bedampfter und anschließend für 2 h bei 270 °C thermisch behandelter Siliziumwafer verwendet. Da bereits zuvor (vgl. Kapitel 2.7.1) festgestellt und diskutiert wurde, dass eine brüchige oder das Nichtvorhandensein einer Schutzschicht zu Goldverlusten führt, sollte eine homogene, nicht brüchige und dennoch poröse Schicht hergestellt werden. Dazu wurden unterschiedliche titanbasierte Edukte, Kalzinierverfahren und Ziehgeschwindigkeiten getestet. Der vielversprechendste Ansatz ist im Folgenden beschrieben.

Für die Synthese der Titandioxidfilme wurde eine veränderte Synthese von Crepaldi et al.<sup>46</sup> verwendet. Demzufolge wurde als leichtflüchtiges Lösungsmittel Ethanol, als strukturdirigierendes Agens das Tensid Pluronic<sup>®</sup> F-127 und Titantetrachlorid als Titandioxidpräkursor verwendet. Zusätzlich wurde destilliertes Wasser zur Hydrolyse zugesetzt. Das Gemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur und 500 rpm gerührt und anschließend zur Tauchbeschichtung verwendet. Auch die in der Literatur<sup>46</sup> empfohlene relative Luftfeuchtigkeit während der Tauchbeschichtung und Alterungszeit wurde übernommen. Somit wurde zunächst während des Eintauchvorgangs eine relative Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % eingestellt, welche zum anschließenden 2 d Altern auf 50 % erhöht wurde. Zuletzt wurde der Film in mehreren Schritten thermisch behandelt und zuletzt kalziniert.<sup>46</sup> Dabei wurden unterschiedliche Ziehgeschwindigkeiten getestet, welche zunächst zu brüchigen Filmen führten. In Abbildung 45 und Abbildung 46 sind die REM- und Querschnittsaufnahmen der brüchigen Titandioxidfilme dargestellt.



Abbildung 45: (a) und (b) stellen Oberflächenübersichten und (c) eine Querschnittsaufnahme eines brüchigen Titandioxidfilms, hergestellt mittels Tauchbeschichtung auf einem Silizumwafer mit Goldnanopartikeln auf der Oberfläche mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 %, gefolgt von einer thermischen Behandlung bei 60 °C, 100 °C, 130 °C für jeweils 24 h und anschließender Kalzinierung bei 400 °C für 4 h, dar.



Abbildung 46: (a) und (b) stellen Oberflächenübersichten und (c) eine Querschnittsaufnahme eines brüchigen Titandioxidfilms, hergestellt mittels Tauchbeschichtung auf einem Silizumwafer mit Goldnanopartikeln auf der Oberfläche mit einer Ziehgeschwindigkeit von 5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 %, gefolgt von einer thermischen Behandlung bei 60 °C, 100 °C, 130 °C für jeweils 24 h und anschließender Kalzinierung bei 400 °C für 4 h, dar.

In Abbildung 45 und Abbildung 46 sind die REMund eine Querschnittsaufnahmen eines Titandioxidfilms, hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1 mm·<sup>s-1</sup> bzw. 5 mm·<sup>s-1</sup>, dargestellt. Die dabei zu erkennenden Titandioxidfilme sind brüchig und in Abbildung 46 (b) sind sogar die offenliegenden Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche deutlich zu erkennen. Zudem sind in den Querschnittsaufnahmen in Abbildung 45 (c) und Abbildung 46 (c) Luftlöcher im Titandioxidfilm zu sehen. Die darin eingeschlossene Luft expandiert bei der thermischen Behandlung und kann zum Aufplatzen des Films führen. Besonders kritisch ist dies, solange die Poren mit Lösungsmittel gefüllt sind und somit vorrangig bei der thermischen Behandlung des Teststreifens vor dem Kalzinierungsschritt. Bereits in Kapitel 2.7.1.1 wurde gezeigt, dass brüchige Filme zu einem Verlust von Goldnanopartikeln in diverse Spülversuchen<sup>a</sup> führen können. Somit wurden die brüchigen Titandioxidteststreifen nicht weiter charakterisiert, sondern die Ziehgeschwindigkeit weiter optimiert, bis eine homogene Beschichtung erhalten wurde. Schließlich wurde mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-</sup> <sup>1</sup> makroskopisch die homogenste Beschichtung erreicht. Der auf diese Weise

erhaltene Teststreifen mit einer Anatasmodifikation des Titandioxids (vgl. Kapitel 2.7.2.3 und 2.9.2.4) wurde anschließend mittels REM visualisiert und ist in Abbildung 47 dargestellt.



Abbildung 47: Oberflächenübersicht erhalten mittels REM mit unterschiedlichen Vergrößerungen eines homogenen Titandioxidfilms, hergestellt mittels Tauchbeschichtung auf einem Silizumwafer mit Goldnanopartikeln auf der Oberfläche mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 %, gefolgt von einer thermischen Behandlung bei 60 °C, 100 °C, 130 °C für jeweils 24 h und anschließender Kalzinierung bei 400 °C für 4 h. Dabei sind Übersichtsbilder von oben des hergestellten Titandioxidteststreifens mit zunehmender Vergrößerung von (a) nach (c) zu erkennen. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic mattercontaining freshwaters. Nanomaterials 11, 1-15 (2021).139, CC ΒY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

In Abbildung 47 sind die am FIB-REM aufgenommenen Übersichtsbilder des hergestellten Titandioxidfilms zu sehen. Dabei ist in Abbildung 47 (a) zu erkennen, dass der Film über große Bereiche bruchfrei vorliegt. Bei Aufnahmen mit höheren Vergrößerungen werden in Abbildung 47 (b) + (c) wurmförmige Unebenheiten sichtbar, es sind jedoch weiterhin keine Brüche im Film erkennbar. Bei den Unebenheiten auf der Filmoberfläche könnte es sich um die Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche handeln. Auf Grund ihrer hohen Elektronendichte können diese heller als der sie umgebende Film erscheinen. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Goldnanopartikel stellenweise durch den langen thermischen Kristallisationsvorgang des Titandioxidfilms verdampfen und anschließend im Titandioxidfilm wieder rekondensieren, wie es bereits für den Silikafilm diskutiert wurde. Am wahrscheinlichsten ist es jedoch, dass diese wurmförmigen Unebenheiten durch die Kristallisation des Titandioxids zur Anatasmodifikation (vgl. 2.7.2.3) entstehen. Nachdem eine geeignete Ziehgeschwindigkeit gefunden wurde, konnte als nächstes die Filmdicke bestimmt werden. Dafür wurden am FIB-REM Querschnittsaufnahmen angefertigt. Eine entsprechende Aufnahme ist in Abbildung 48 dargestellt.



Abbildung 48: Erhaltene Querschnittsaufnahme mittels FIB-REM eines Titandioxidfilms auf einem Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikeln zur Bestimmung der erhaltenen Filmdicke, hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 %, gefolgt von einer thermischen Behandlung bei 60 °C, 100 °C und 130 °C für jeweils 24 h und anschließender Kalzinierung bei 400 °C für 4 h. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic matter-containing freshwaters. *Nanomaterials* **11**, 1–15 (2021).<sup>139</sup>, CC BY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

In Abbildung 48 ist ein Querschnitt des untersuchten Films mit der entsprechenden Filmdicke zu sehen. Um Kanteneffekte und Aufladungseffekte des Films zu vermeiden wurde zunächst eine Platinschicht aufgedampft und anschließend die Abtragung der Filmschicht vorgenommen. Die hellen Punkte hierbei die Goldnanopartikel mit einer verhältnismäßig hohen sind Elektronendichte. Der dunkle Teil am unteren Ende des Bildes ist der Silizumwafer. Der Titandioxidfilm befindet sich zwischen dem Silizumwafer und der Platinschicht und ist etwa 90 nm Dick. Somit ist der erhaltene Film etwas dünner als der zuvor hergestellte Silikafilm (vergl. 2.7.1). Dies kann zum einen unterschiedlichen Eigenschaften den des Sols als auch der an

Ziehgeschwindigkeit liegen und wurde von der Arbeitsgruppe um Grosso *et al.*<sup>44</sup> beschrieben und bereits in Kapitel 2.7.1 ausführlich diskutiert.

### 2.7.2.2 Untersuchung des Porensystems

Anschließend wurde das Porensystem des hergestellten Films mittels TEM genauer untersucht, da dieses einen wichtigen Einfluss auf dessen Eigenschaften hat. Dafür wurde der Film auf ein abziehbares Substrat, in diesem Fall Aluminiumfolie, mittels Tauchbeschichtung aufgebracht. Dafür wurden dieselben Parameter wie bei der Tauchbeschichtung auf dem Siliziumsubstrat gewählt. Nach der Beschichtung wurde das Substrat thermisch behandelt und anschließend das Tensid mittels Kalzinierung entfernt. Daraufhin wurde der Film in Epoxidharz eingebettet, das Substrat abgezogen und eine weitere Schicht Epoxidharz aufgetragen. Der vollständig eingebettete Film wurde in Streifen geschnitten und auf TEM-grids aufgebracht. Die entsprechend erhaltenen TEM Aufnahmen sind in Abbildung 49 dargestellt.



Abbildung 49: TEM-Querschnittsaufnahmen der vom Substrat abgezogenen und in Epoxidharz eingebetteten Titandioxidfilme, hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %, anschließendem Altern bei etwa 50 % für 2 d, thermischer Behandlung und Kalzinierung. Erstveröffentlichung in Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic matter-containing freshwaters. *Nanomaterials* **11**, 1–15 (2021).<sup>139</sup>

Bei den erhaltenen Aufnahmen in Abbildung 49 ist eine hohe Porosität, jedoch keine Fernordnung des Films zu erkennen. Dies wird ebenfalls durch das erhaltene XRD (vgl. Kapitel 2.7.2.4) bestätigt. Darin sind keine signifikanten Reflexe im Kleinwinkelbereich und somit keine Fernordnung erkennbar. Zudem kann eine Porengröße von etwa 7 nm erkannt werden. Dies entspricht in etwa der erwarteten Porengröße bei der Verwendung von Pluronic® F-127 als Tensid.<sup>140,34</sup> Jedoch kann es sein, dass die visuell bestimmte Porengröße nicht der tatsächlichen Zugänglichkeit des Films entspricht und die Festlegung einer Pore fehlerbehaftet ist. Die spezifische Oberfläche wurde zusätzlich mittels Kryptonsorptionsmessung bestimmt. Um mehr Filmoberfläche vermessen zu können, wurden drei Teststeifen in einer Messzelle vermessen. Dafür wurde für die Probenvorbereitung zur Gasadsorption die Rückseite des Substrates für den Vorgang der Tauchbeschichtung abgeklebt und der Klebestreifen anschließend wieder entfernt. Die erhaltene zugänglich Oberfläche belief sich dabei auf etwa 700 m<sup>2</sup>·cm<sup>-3</sup> und für den zuvor untersucht Silikafilm auf etwa 1000 m<sup>2</sup>·cm<sup>-3</sup>. Bei diesem Vergleich muss jedoch die Unterschiedliche Dichte beachtet werden. Diese beträgt für Titandioxid etwa 3,9 g·mL<sup>-1</sup> und für Silika etwa 2,2 g·mL<sup>-1</sup>. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichten, haben die Titandioxidfilme relativ gute Oberflächenzugänglichkeit. Die am TEM vermessene Porengröße bei den Silika- als auch bei den Titandioxidfilmen sind in etwa gleich groß. Dennoch kann auf diese Weise keine Information über die tatsächliche Zugänglichkeit, also die Fenstergröße der Pore, erhalten werden. Zusätzlich kann bei gleich oder ähnlich großer Poren der Grad der Porosität des Filmes variieren und somit die Gasadsorption beeinflussen. Demnach führt eine höhere Porosität des Systems zu höheren Adsorptionsergebnissen. Außerdem kann es durch die unterschiedlichen Materialien, Reaktionsbedingungen, Alterung und thermische Behandlung zu Mikroporositätsunterschiede der einzelnen Filme kommen.

#### 2.7.2.3 Raman – Ergebnisse

Um mehr Information zu der vorliegenden Titandioxidmodifikation des Teststreifens zu erfahren, wurde die Ramanspektroskopie als Charakterisierungsmethode gewählt. Ein entsprechendes Spektrum für den Tiatandioxidfilm ist in Abbildung 50 dargestellt.



Abbildung 50: Ramanergebnisse für den Titandioxidteststreifen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei 50 % gefolgt von einer thermischen Behandlung und Kalzinierung mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic matter-containing freshwaters. *Nanomaterials* **11**, 1–15 (2021).<sup>139</sup>, CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>.

In Abbildung 50 ist das Ramanspektrum des Titandioxidteststreifens zu sehen. Dabei sind die Peaks bei etwa 301 cm<sup>-1</sup> und 520 cm<sup>-1</sup> laut Literatur<sup>141,142</sup> dem Siliziumsubstrat zugeordnet werden. Die Zusätzlichen Banden lassen sich der Anatasmodifikation zuordnen. Hierbei wird für die Anatasmodifikation eine Bande mit hoher Intensität bei etwa 144 cm<sup>-1</sup> und Banden mit geringer Intensität bei etwa 197 cm<sup>-1</sup>, 399 cm<sup>-1</sup>, 513 cm<sup>-1</sup>, 519 cm<sup>-1</sup> und 639 cm<sup>-1</sup> erwartet, wobei die Banden bei 513 cm<sup>-1</sup> und 519 cm<sup>-1</sup> zusammenfallen.<sup>143,144</sup> Würde Rutil vorliegen, dann wären zwar ebenfalls bei etwa 143 cm<sup>-1</sup> eine Bande aber mit einer geringen Intensität, zudem wäre bei 241 cm<sup>-1</sup> eine Bande mittlerer Intensität und bei 445 cm<sup>-1</sup> und 610 cm<sup>-1</sup> Banden mit hoher Intensität zu erwarten gewesen.<sup>144</sup> Da dies nicht der Fall ist, kann von einer Anatasmodifikation des Titandioxidteststreifens ausgegangen werden. Dies ist im Einklang mit der Literatur<sup>145</sup> in der eine Umwandlung von Anatas und Brookit zu Rutil erst bei Temperaturen von 700-900 °C beschrieben wird.<sup>145</sup> Diese Temperaturen werden thermischen Behandlung bei der des Titandioxidteststreifens nicht erreicht. Zusätzliche Untersuchungen mittels XPS lieferten auf Grund der dünnen Filmschicht keine Aussagekräftigen Ergebnisse

zur vorliegenden Titandioxidmodifikation, sind aber der Vollständigkeit halber in Kapitel 7.7 aufgeführt. Weitere Ramanspektren zu den Titandioxidteststreifen mit bis zu 90 Anwendungszyklen sind in Kapitel 2.9.2.4 dargestellt.

#### 2.7.2.4 XRD - Ergebnisse

Anschließend wurde das erhaltene Porensystem mittels Röntgenbeugung auf seine Fernordnung untersucht. Die Ergebnisse des erhalten Kleinwinkelbereichs sind in Abbildung 51 dargestellt.



Abbildung 51: Kleinwinkelbereich eines hergestellten Titandioxidfilms auf einem Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikeln. Der Titandioxidfilm wurde mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm ·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % hergestellt. Anschließend wurde er bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % für 2 d gealtert und zuletzt bei 60 °C, 100 °C und 130 °C jeweils für 24 h behandelt und bei 400 °C für 4 h kalziniert.

In Abbildung 51 sind für das untersuchte Porensystem des Titandioxidfilms keine signifikanten Reflexe und somit keine Fernordnung der Mesostruktur zu erkennen. Zusätzlich wurde der Weitwinkelbereich des Titandioxidteststreifens untersucht. Das entsprechende Diffraktogramm ist in Abbildung 52 visualisiert.



Abbildung 52: Weitwinkelbereich des untersuchten Titandioxidfilms mit einem signifikanten Goldreflex, welcher der 111 *hkl* Ebene zugeordnet werden kann, erhalten durch die Generierung von Goldnanopartikeln aus einer 6 nm dicken aufgedampften Goldschicht auf dem Siliziumsubstrat durch thermische Behandlung bei 270 °C für 2 h. Der signifikante Reflex bei etwa 69° kann dem Siliziumsubstrat zugeordnet werden.

Bei der Auswertung des Weitwinkelbereiches des Titandioxidfilms in Abbildung 52 wurde mit Hilfe des Goldreflexes bei einem Winkel von etwa 38° die Goldnanopartikelgröße berechnet. Dabei wurde analog vorgegangen wie in Kapitel 2.7.1 und mit Hilfe einer Gaussanpassung und der Scherrer-Gleichung eine Kristallitgröße von etwa 29 nm bestimmt. Dies entspricht in etwa der Goldkristallitgröße, welche für die Silikateststreifen mit Gold erhalten wurde. Somit werden die Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche auch bei längeren thermischen Behandlungen durch den darüber befindlichen Film gut stabilisiert. Die großen Unterschiede bei der Herstellung der Silika- bzw. Titandioxidfilme sind die Alterungszeit, die thermische Behandlung und die Kalzinierung. Bei den Silikafilmen wird nach der Tauchbeschichtung und einer 30 min Alterungszeit bei einer Temperatur von 400 °C für 5 min kalziniert. Die Titandioxidfilme hingegen werden nach der Tauchbeschichtung für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % gelaltert und durchlaufen anschließend eine mehrtägige thermische Behandlung mit unterschiedlichen Temperaturen bis hin zur Kalzinierung bei 400 °C für 4 h. Trotz dieser Unterschiede werden in etwa gleich große Goldkristallite für beide

Teststreifentypen erhalten. Anschließend wurde ein herkömmliches Substrat mit bereits nanopartikulärem Gold darauf analog thermisch behandelt wie nach der Aufbringung eines Titandioxidfilms. Daraufhin wurde von dem filmlosen Streifen ein XRD aufgenommen. Das erhaltene Weitwinkeldiffraktogramm ist in Abbildung 53 dargestellt.



Abbildung 53: Weitwinkelbereich eines Teststreifens ohne Film auf der Oberfläche mit Goldnanopartikeln generiert aus einer aufgedampften 6 nm dicken Goldschicht und anschließender Behandlung bei 270 °C für 2 h. Gefolgt von einer jeweils 24 h Behandlung bei 60 °C, 100 °C und 130 °C und zuletzt von einer Kalzinierung für 4 h bei 400 °C.

Wird in der Abbildung 53 der Reflexe bei etwa 38° mit Hilfe einer Gaussanpassung und anschließender Scherrer-Gleichung ausgewertet, wird eine Goldnanopartikelgröße von etwa 27 nm erhalten. Somit sind keine signifikanten Unterschiede in den erhaltenen Goldkristallitgrößen mit und ohne Titandioxidfilm zu erkennen. Jedoch sollten mögliche Verdampfungs- und Rekondensationseffekte in die Poren des Titandioxidfilms, welche als helle Ausläufer in den Film zu erkennen sind (vgl. Abbildung 48), berücksichtigt werden. Dadurch könnten die Goldnanopartikel an ihrer ursprünglichen Größe verlieren und wären somit ohne stabilisierende Beschichtung deutlich größer. Unabhängig vom Einfluss des Titandioxidfilms auf die Goldkristallitgröße ist ein deckender Film unabdingbar zur Stabilisierung der Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche zum Schutz vorm Herunterwaschen (vgl. Kapitel 2.7.1).

### 2.7.3 Silika- und Titandioxid

#### 2.7.3.1 Chrakterisierung

Als letzter Teststreifentyp wurde eine Kombination aus Silika- und Titandioxid angefertigt, um die Vorteile beider Filme wie hoch geordnetes Porensystem und aktivierbare Oberfläche optimal zu nutzen. Dafür wurde, wie bei den bisherigen Filmen, ein Siliziumwafer als Substrat verwendet. Dieses wurde mit einer etwa 6 nm dicken Goldschicht bedampft und anschließend thermisch für 2 h bei 270 °C behandelt. Das Substrat mit den entstandenen Goldnanopartikeln wurde anschließend zunächst in ein Silikasol (analog 2.7.1) bei einer Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm s<sup>-1</sup> getaucht und getrocknet. Anschließend wurden dasselbe Substrat in ein Titansol (analog 2.7.2) bei einer Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> getaucht und bei einer Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % für 2 d gealtert. Daraufhin wurden die Filme, analog zu den Titandioxidfilmen, über mehrere Tage und steigender Temperaturzufuhr auskristallisiert, zuletzt kalziniert und damit die Anatasmodifikation erhalten (vgl. Kapitel 2.7.3.2 und 2.9.1.4). Auf die Kalzinierung nach der Synthese des Silikafilms wurde verzichtet, damit das Tensid während der darauffolgenden Tauchbeschichtung mit dem Titandioxidsol weiterhin in den Poren verblieb und diese somit möglichst nicht vom Sol des zweiten Eintauchdurchganges blockiert wurden. Durch die Kalzinierung im letzten Syntheseschritt wurde das Tensid entfernt und das Porensystem somit geöffnet. Da die Fixierung der Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche im wässrigen Milieu nur bei möglichst homogenen und bruchfreien Filmbeschichtungen gegeben ist wurden die Parameter aus den Kapiteln 2.7.1 und 2.7.2 übernommen, da diese zu den besten Filmergebnissen führten. Nach der Herstellung der Filme wurde der hergestellte Teststreifen charakterisiert. Dafür wurden zunächst REM-Aufnahmen der Filmoberfläche angefertigt. Die erhaltenen Bilder sind in Abbildung 54 zusammengefasst.

#### Hauptteil



Abbildung 54: Oberflächenaufnahmen mittels REM der hergestellten Silika-Titandioxidfilme, wobei d) eine zweifache Vergrößerung von c) darstellt. Dafür wurde ein Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikeln verwendet worauf ein Silikafilm bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> aufgebracht wurde und anschließend mit einem Titandioxidsol mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % beschichtet und für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % gealtert wurde. Nach einer thermischen Behandlung von jeweils 24 h bei 60 °C, 100 °C und 130 °C wurden die Teststreifen für 4 h bei 400 °C kalziniert.

Abbildung 54 sind die erhaltenen Oberflächenbilder der Silika-In Titandioxidfilme zu sehen. Dabei ist in Abbildung 54 (a) eine großflächige und homogene Übersicht gezeigt, es sind keine sichtbaren Brüche oder andere Defekte zu erkennen. In Abbildung 54 (b) ist eine gekippte Aufnahme der Filmoberfläche und in Abbildung 54 (c) + (d) das erhaltene Porensystem und die Öffnungen zur Filmoberfläche deutlich zu erkennen. Dabei ist Abbildung 54 (d) eine zweifache Vergrößerung von Abbildung 54 (c). Durch die sichtbaren Porenöffnungen zur Filmoberfläche hin, kann von einer guten Zugänglichkeit in das Porensystem ausgegangen werden. Entsprechende Anreicherungsuntersuchungen mit Hg<sup>2+</sup> werden im nachfolgenden Kapitel 2.10 untersucht. Als nächstes wurden mit **FIB-REM** genauer einem

Querschnittsaufnahmen vom Silika-Titandioxidfilm angefertigt. Eine entsprechende Aufnahme ist in Abbildung 55 dargestellt.



Abbildung 55: Mittels FIB-REM erhaltene Querschnittsaufnahme des Silika-Titandioxidfilms mit Goldnanopartikeln auf dem Siliziumwafer und einer gemessenen Filmdicke von etwa 190 nm. Dafür wurden zunächst Goldnanopartikel aus der aufgedampften 6 nm dicken Goldschicht durch thermische Behandlung für 2 h bei 270 °C auf dem Siliziumwafer generiert und anschließend ein Silikafilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und anschließend ein Titandioxidfilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % mittels Tauchbeschichtung aufgebracht. Darauf hin wurde der Teststreifen für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % gealtert, thermisch behandelt und kalziniert.

In Abbildung 55 ist die Querschnittsaufnahme eines Silika- Titandioxid Teststreifens mit Goldnanopartikeln zu sehen. Dabei ist eine entsprechende Filmdicke von etwa 190 nm für den kombinierten Film aus einer Silika- und Titandioxidschicht zu erkennen. Somit entspricht die gemessene Filmdicke genau der Summe der jeweils einzeln hergestellten Filme mit einer Filmdicke von etwa 100 nm für den Silikafilm (vgl. Kapitel 2.7.1) und etwa 90 nm für den Titandioxidfilm (vgl. Kapitel 2.7.2).

### 2.7.3.2 Raman – Ergebnisse

Als nächstes wurde die Titandioxidmodifikation des Teststreifens mittels Ramanspektroskopie untersucht. Ein entsprechendes Spektrum ist in Abbildung 56 dargestellt.



Abbildung 56: Ramanergebnisse für den Silika-Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche, mit einer Referenzmessung (rot), nach 30 Anwendungszyklen (blau), nach 60 Anwendungszyklen (grün) und nach 90 Anwendungszyklen (türkis). Dabei wurde zunächst der Silikafilm auf die Goldnanopartikeln mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % aufgebracht und anschließend der Titandioxidfilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei 50 % gefolgt von einer thermischen Behandlung und Kalzinierung.

In Abbildung 56 ist das erhaltene Ramanspektrum des Silika-Titandioxidteststreifens zu sehen. Dabei können die signifikanten Banden bei etwa 301 cm<sup>-1</sup> und 520 cm<sup>-1</sup> dem Siliziumsubstrat zugeordnet werden.<sup>141,142</sup> Die Zusätzlichen Reflexe hingegen lassen sich der Anatasmodifikation zuordnen. Eine präzise Zuordnung der einzelnen Ramanbanden zur Anatasmodifikation und eine detaillierte Diskussion diesbezüglich wurden bereits in Kapitel 2.7.2.3 vorgenommen. Zusätzliche Untersuchungen mittels XPS lieferten auf Grund der dünnen Filmschicht keine Aussagekräftigen Ergebnisse zur vorliegenden Titandioxidmodifikation, sind aber der Vollständigkeit halber in Kapitel 7.7 aufgeführt. Weitere Ramanspektren zu den Silika-Titandioxidteststreifen mit bis zu 90 Anwendungszyklen sind in Kapitel 2.9.3.4 dargestellt.

#### 2.7.3.3 XRD-Ergebnisse

Anschließend wurde das erhaltene Porensystem und die Goldnanopartikel mittels XRD genauer untersucht. Der erhaltene Kleinwinkelbereich ist in Abbildung 57 und der entsprechende Weitwinkelbereich in Abbildung 58 dargestellt.



Abbildung 57: Erhaltenes Kleinwinkeldiffraktogramm des untersuchten Silika-Titandioxidfilms mit Goldnanopartikeln und einem Silikafilm hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und darüber einem Titandioxidfilm aufgebracht mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %. Anschließend wurde der Teststreifen für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % gealtert, thermisch behandelt und kalziniert.



Abbildung 58: Erhaltenes Diffraktogramm für den Weitwinkelbereich des Silika-Titandioxidfilms mit Goldnanopartikeln und einem Silikafilm hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm  $\cdot$ s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und darüber einem Titandioxidfilm aufgebracht mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm  $\cdot$ s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %. Anschließend wurde der Teststreifen für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % gealtert, thermisch behandelt und kalziniert. Bei einem 20-Wert von etwa 38° ist der signifikanter *111* Goldreflex und bei etwa 69° der signifikante Reflex des Siliziumsubstrats zu sehen.

In Abbildung 57 und Abbildung 58 sind die erhaltenen Diffraktogramme des Silika-Titandioxidfilms mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche zu sehen. Dabei ist im Kleinwinkelbereich eine Schulter mit einer hohen Intensität zu erkennen. Diese lässt auf eine Nahordnung des Porensystems aber keine zuzuordnende Fernordnung schließen. Weiter wurde die Goldkristallitgröße auf der Substratoberfläche bestimmt. Dafür wurde der 111 Goldreflex bei einem 2θ-Wert von etwa 38° im Bereich von 37,422°-39,435° mit einer Gausskurve angeglichen und die erhaltenen Werte für das Reflexmaxima und der Halbwertebreite in die Scherrer-Gleichung eingesetzt. Dadurch konnte eine Goldkristallitgröße von etwa 27 nm erhalten werden. Somit wird auch für diesen Teststreifen eine ähnliche Goldkristallitgröße wie für die anderen beiden Teststreifen erhalten. Zusätzlich wurde der mesoporöse Film mittels Kryptonsorption untersucht. Dabei wurde eine spezifische Oberfläche von etwa 600 m<sup>2</sup>·cm<sup>-3</sup> und damit eine spezifische Oberfläche wie bei den Titandioxidfilmen erhalten. Bei diesem Teststreifentyp war die Untersuchung der spezifischen Oberfläche auf Grund seines Aufbaus besonders interessant, da sich hier zwei mesoporöse Schichten übereinander befinden. Zum einen befindet sich als untere Schicht der mesoporöse Silikafilm mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 1000 m<sup>2</sup>·cm<sup>-3</sup> und darüber der mesoporöse Titandioxidfilm mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 700 m<sup>2</sup>·cm<sup>-3</sup>. Wäre bei diesem Filmaufbau weiterhin die volle Zugänglichkeit des Kryptons möglich wie für die jeweils einzelnen Filme möglich, so würde sich eine spezifischen Oberfläche von etwa 1700 m<sup>2</sup>·cm<sup>-3</sup> ergeben müssen. Da für den Silika-Titandioxid Teststreifens jedoch nur eine spezifische Oberfläche von etwa 600 m<sup>2</sup>·cm<sup>-3</sup> erhalten wird, kann davon ausgegangen werden, dass Teile des Films nicht zugänglich sind für das bei der Untersuchung verwendete Krypton oder, dass sich Titandioxid auch innerhalb des Silikafilms befindet. Dies erscheint plausibel, da bei der Herstellung dieses Teststreifens zunächst der mesoporöse Silikafilm auf das mit Goldnanopartikeln besetzte Substrat aufgebracht und getrocknet wird. Anschließend wird über eintauchen in das titanhaltige Sol der mesoporöse Titandioxidfilm aufgebracht. Dabei kann das Sol in die Poren des Silikagerüsts vordringen und dort Kondensationsreaktionen

eingehen oder an der Silikafilmoberfläche den Titandioxidfilm, ebenfalls über Kondensationsreaktionen, ausbilden. Somit kann zum einen durch die zusätzliche Kondensation in den Poren des Silikafilms und damit Verbunden der Verkleinerung der entsprechenden Poren und zum anderen durch die unterschiedlich Porenordnung der beiden mesoporösen Schichten die geringere spezifische Oberfläche begründet werden. Zudem ist auffällig, dass für den Silika-Titandioxid Teststreifen eine ähnliche spezifische Oberfläche erhalten wird wie für den Titandioxidteststreifen. Dies kann ebenfalls über die zusätzliche Kondensation an der Silika-Titandioxidgrenzschicht und die unterschiedliche Porenordnung erklärt werden. Dadurch könnte die Zugänglichkeit des Kryptons zur Silikaschicht erschwert und hauptsächlich die spezifische Oberfläche des Titandioxidfilms vermessen worden sein.

# 2.8 Kontaktwinkel

Um weitere Informationen über die hergestellten Teststreifen zu erhalten, Kontaktwinkeluntersuchungen durchgeführt. wurden Dabei sind die Grenzflächenenergien entscheidend für die Benetzung bzw. nicht Benetzung der Filmoberfläche. Hierfür wurde jede Filmsorte jeweils auf ein Siliziumsubstrat mit und ohne Goldnanopartikel aufgebracht. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurde jeder Teststreifen einzeln auf den Probetisch gelegt und ein Tropfen Wasser mit einem Volumen von 5 µL aufgetropft. Der Auftropfvorgang wurde mit einer fixierten Kamera gefilmt und gespeichert. Zum Vermessen der Kontaktwinkel wurde in dieser Arbeit das Programm SCA20 M4 in Kombination mit der Kamerasoftware DualTapAccuPiXEL verwendet. Der verwendete Aufbau der Messvorrichtung ist in Abbildung 59 dargestellt.

#### Hauptteil



Abbildung 59: Systemaufbau zur Bestimmung der Kontaktwinkel mit einer fixierten Kamera und einer Spritze zum Wassertropfen aufbringen. Dabei wird das Programm SCA20\_M4 und die Software DualTapAccuPiXEL verwendet.

Bei der Kontaktwinkelbestimmung mit der in Abbildung 59 gezeigten Apparatur war die Wahl des Tropfenvolumens von großer Relevanz. Dabei erwies sich eine größere Tropfengröße als die gewählten 5 µL als problematisch, da der Tropfen für sehr hydrophile Oberflächen an die Kanten des Substrates verlief und somit nicht mehr auswertbar war. Testläufe mit einer noch kleineren Tropfengröße waren mit einer Annäherung der Kanüle zum Substrat verbunden und führten somit zu zunehmenden Komplikationen bei der Versuchsdurchführung. Zudem konnten Kontaktwinkel, die etwa 10° und kleiner waren, vom Programm nicht erkannt und somit nicht ausgewertet werden. Zunächst wurde die Aktivierbarkeit und die damit verbundene Änderung der Kontaktwinkel auf der entsprechenden Filmoberflächen in Kapitel 2.8.1 untersucht.

### 2.8.1 Aktivierbarkeit

Ein großer Vorteil bei der Verwendung der Titandioxidfilme ist deren photokatalytische Eigenschaft. Dabei wird das Material mittels UV-Strahlen aktiviert und ändert dadurch seine Oberflächeneigenschaften und Hydrophilie.<sup>79,146,82</sup> In der Literatur<sup>82</sup> werden superhydrophile Eigenschaften des Titandioxids beschrieben. Diese Tatsachen wurde in dieser Arbeit genutzt, um die hergestellten Titandioxidfilme mittels UV-Aktivierung auf deren photokatalytischen Aktivität und der mit der Aktivierung verbundenen Änderung der Hydrophilie zu prüfen. In den Vorversuchen (vgl. 7.3) konnte die sehr schnelle Aktivierbarkeit dieser Filme genauer untersucht. Dafür wurde zunächst eine Referenzmessung der Teststreifen vorgenommen. Anschließend wurden sie mit Hilfe einer UV-Lampe aktiviert und daraufhin durch Lagern im Dunklen wieder deaktiviert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 60 und Abbildung 61 zusammengefasst.



■ Si-Wafer ohne Au ■ SiO2-Film ohne Au ■ TiO2-Film ohne Au ■ SiO2/TiO2-Film ohne Au

Abbildung 60: Aktivierbarkeit der Teststreifen ohne Goldnanopartikel. Dabei wurden die Teststreifen 6 d dunkel gelagert und die entsprechenden Kontaktwinkel als Referenzmessung bestimmt. Nach 24 h Behandlung unter der UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm wurden erneut die Kontaktwinkel bestimmt. Anschließend wurden die Teststreifen für 1 d, 2 d, 3 d und 6 d dunkel gelagert und jeweils die Kontaktwinkel gemessen.



Abbildung 61: Aktivierbarkeit der Teststreifen mit Goldnanopartikel. Dabei wurden die Teststreifen 6 d dunkel gelagert und die entsprechenden Kontaktwinkel als Referenzmessung bestimmt. Nach 24 h Behandlung unter der UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm wurden erneut die Kontaktwinkel bestimmt. Anschließend wurden die Teststreifen für 1 d, 2 d, 3 d und 6 d dunkel gelagert und jeweils die Kontaktwinkel gemessen.

Um die Ergebnisse in Abbildung 60 und Abbildung 61 zu erhalten wurden für die Referenzmessung zunächst alle Teststreifen für 6 d dunkel gelagert um mögliche Aktivierungen auszuschließen. Anschließend wurden die entsprechenden Kontaktwinkel vermessen, die Teststreifen für 24 h unter der UV-Lampe aktiviert und erneut die Kontaktwinkel bestimmt. Dabei sind für die Silikateststreifen mit und ohne Gold die kleinsten Kontaktwinkel mit < 10° bei jeder Messung zu erkennen. Damit liegt der Kontaktwinkel zwischen Null und 90° und entspricht einer teilweisen Benetzbarkeit. In diesem Bereich kann es auf der mesoporösen rauen Substratoberfläche, auf Grund von Kapillareffekten, zu einer Verringerung des eigentlichen Kontaktwinkels kommen. Ein Kontaktwinkel von 0° würde eine vollständig und von größer 90° eine nicht benetzende Oberfläche bedeuten.<sup>107</sup> Da sich die Silikafilme im unteren Bereich der teilweise Benetzenden Oberflächen in Richtung vollständige Benetzung einordnen lassen und unter Beachtung, dass die
Bestimmung der Kontaktwinkel < 10° auf Grund der Auswertesoftware in diesem Bereich relativ ungenau ist, kann bei diesem Filmtyp unabhängig von der Aktivierung von einer guten Benetzung mit Wasser ausgegangen werden. Auch die Titandioxidfilme mit und ohne Gold fallen in den Bereich der teilweisen Benetzung aber mit deutlich höheren Kontaktwinkeln zwischen 6° und 46°. Dabei ist ein starker Rückgang des Kontaktwinkels zwischen Referenzmessung and Aktivierung zu erkennen. Somit kann für diesen Filmtyp eine gute Benetzung der Filmoberfläche mit Wasser nach der Aktvierung mittels UV-Licht ausgegangen werden. Da durch die Bestrahlung mit UV-Licht eine Änderung der Oberflächeneigenschaften realisiert wurde. Dieses Ergebnis ist mit zahlreichen Beschreibungen in der Literatur<sup>147–149</sup> im Einklang. Anschließend wurden die Teststreifen dunkel gelagert und nach 1 d, 2 d, 3 d und 6 d erneut vermessen, um die Deaktivierung der Teststreifen zu untersuchen. Dabei ist eine deutliche Zunahme der Kontaktwinkel mit jeder Messung bis hin zu Werten in der Größenordnung der Referenzmessung zu erkennen. Auch in der Literatur<sup>76</sup> wird die Aktivierbarkeit von Titandioxidfilmen mittels UV-Licht innerhalb wenigen Stunden und nach etwa 1 d Lagerung im Dunkel eine langsame Zunahme der Kontaktwinkel beschrieben.<sup>76</sup> Da der Titandioxidteststreifen ebenfalls mesoporös ist und die erhaltenen Kontaktwinkel kleiner als 90° sind, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass es zu Kapillareffekten auf der rauen Oberfläche und somit zu einer Abnahme der eigentlichen Kontaktwinkeln kommt. Auch die Silika-Titandioxidteststreifen zeigen ein sehr ähnliches Verhalten wie die Titandioxidteststreifen. Durch die Aktivierung kommt es zu einem starken Rückgang des Kontaktwinkels und einem erneuten Anstieg nach Zunehmender Lagerung im Dunklen. Da bei diesen Teststreifen der Titandioxidfilm die oberste Lage bildet, war auch ein ähnliche Kontaktwinkel beim Titandioxid und Silika-Titandioxidteststreifen zu erwarten gewesen. Die erhaltenen Kontaktwinkel regenerieren sich zwar nach der Aktivierung zu ähnlichen Werten wie bei der Referenzmessung, sind aber stets etwas kleiner als bei den Titandioxidfilmen. Nur nach der Aktivierung werden etwa gleich große Kontaktwinkel erhalten. Damit können die unterschiedlichen Kontaktwinkel zwischen den Titandioxid

#### Hauptteil

und Silika-Titandioxidteststreifen durch die unterschiedliche Rauigkeit auf Grund der mesoporösen Struktur erklärt werde. Durch die zwei Schichten Struktur des Silika-Titandioxidteststreifens kann es im Vergleich zum Titandioxidteststreifen zu abweichenden Kapillareffekten auf der mesoporösen Oberfläche und somit zu abweichenden Kontaktwinkeln kommen. Auch die unterschiedlichen Kryptonsorptionsmessungen (vgl. Kapitel 2.7.3) deuten auf Unterschiede im Porensystem hin. Für die Auswertung wurden alle Ergebnisse, bis auf die Messung der Mischfilme mit Gold nach 3 d und 6 d, in einer Doppelbestimmung durchgeführt. Als nächstes wurden mit Hilfe des Kontaktwinkels Untersuchungen zur Proteinadsorption durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind im nachfolgenden Kapitel 2.8.2 beschrieben.

### 2.8.2 Proteinadsorption

Des Weiteren wurden die Oberflächen der hergestellten Teststreifen unter Vorhandensein von verschiedenen Proteinen (Makromolekülen) mit diversen Molekulargewichten durch den Zusatz von 10 % FCS (Fetal calf serum, Fötales Kälberserum) in DPBS (Dulbecco's Phosphate Buffered Saline, phosphatgepufferte Salzlösung) untersucht. Welchen Einfluss unter anderem das Molekulargewicht auf die Proteinadsorption an Oberflächen hat, wurde bereits in Kapitel 1.6 genauer erklärt. Da die Proteine aus einer proteinreichen Lösung unmittelbar an die Teststreifen adsorbierten, ist eine anschließende Untersuchung auf angereichertes Quecksilber mittels AFS durch die Einbringung von Proteinen als Verunreinigungen erschwert. Somit ist eine geringe Anlagerung bzw. der Abbau adsorbierter Proteine auf der Teststreifenoberfläche von großer Relevanz. Im Vergleich zu den titandioxidhaltigen Teststreifen, welche deutlich größere Kontaktwinkel mit Wasser bilden, haben die Silikateststreifen den natürlichen Vorteil einer relativ gut benetzenden Oberfläche und damit vergleichbar kleinen Kontaktwinkeln. Jedoch sind die titandioxidhaltigen Teststreifen mittels UV-Licht aktivierbar, wodurch es zu Änderungen der Oberflächeneigenschaften (vgl. 1.4 und 2.8.1) und damit zu einer besseren Benetzbarkeit und somit einer Abnahme des Kontaktwinkels Einfluss mit Wasser kommt. Um diesen der

Oberflächenänderung auf die adsorbierten Proteine zu bestimmen, wurde zunächst eine Referenzmessung der nicht aktivierten Teststreifen vorgenommen. Dafür wurden die Proben zunächst 2 d dunkel gelagert, um eventuell aktivierte Filme zu deaktivieren. Daraufhin wurden die Kontaktwinkel der Proben mit Wasser bestimmt. Anschließend wurden die Proben in etwa 10 % FCS in PBS für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren behandelt, in 50 mL MilliQ Wasser gewaschen, für 30 min bei 60 °C und mittels N<sub>2</sub>-Strom getrocknet und anschließend erneut der Kontaktwinkel vermessen. Daraufhin wurde der Kontaktwinkel nach 24 h unter der UV-Lampe mit einer Leistung von 4 W je Röhre mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm erneut und zuletzt nach unterschiedlichen Deaktivierungszeiten von 3 d und 10 d bestimmt. Eine entsprechende Auftragung in einer Doppelbestimmung ist in Abbildung 62 dargestellt.



Abbildung 62: Erhaltene Kontaktwinkel zur Untersuchung der Proteinadsorption an den unterschiedlichen Teststreifen, durchgeführt in einer Doppelbestimmung. Dafür wurden die untersuchten Teststreifen für 2 d dunkel gelagert und anschließend eine Referenzmessung vorgenommen. Daraufhin wurden sie in einer 10 %igen FCS in PBS Lösung für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren behandelt, mit MilliQ Wasser abgewaschen, bei 60 °C für etwa 30 min getrocknet und vor dem erneuten Vermessen mittels N<sub>2</sub>-Strom zusätzlich getrocknet. Anschließend wurden die Teststreifen mittels UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm für 24 h aktiviert und der Kontaktwinkel erneut vermessen. Zu Letzt wurden die Teststreifen für 3 d und 10 d dunkel gelagert und jeweils der Kontaktwinkel vermessen.

In Abbildung 62 sind die erhaltenen Ergebnisse der Untersuchung zur photokatalytischen Aktivität gezeigt. Dabei ist für die Silikafilme bei der Referenzmessung, sowohl mit als auch ohne Goldnanopartikel, ein Kontaktwinkel von etwa 7° und für die Titandioxidfilme von etwa 27° zuerkennen. Bei den Silika-Titandioxidfilmen liegt der zur Referenz bestimmte Kontaktwinkel bei etwa 17°. Nach der Proteinadsorption steigt der Kontaktwinkel für den Silikafilm auf etwa 30° und für die Titandioxidfilme als auch für die Silika-Titandioxidfilmen auf einen Wert von etwa 80°. Dabei war bei dem Silikateststreifen nach der Behandlung in einer 10 %igen FCS in PBS Lösung für 24 h bei 37 °C anschließend makroskopisch kein Silikafilm mehr zu erkennen. Dies spricht für eine Auflösung des Silikafilms und wird im Anschluss an den mittels TXRF untersuchten Überständen genauer beschrieben. Die starke Zunahme der Kontaktwinkel kann mittels der Proteinadsorption an der Filmoberfläche und der Denaturierung dieser auf Grund der Trocknung bei 60 °C erklärt werden. In der Literatur<sup>105</sup> wird die beinahe unmittelbare Adsorption von Proteinen an festen Oberflächen beschrieben, sobald diese in Kontakt mit proteinreichen Lösungen kommen. Falls mehrere unterschiedliche Proteine in der Lösung vorliegen, können die adsorbierten Proteine mit zunehmender Zeit durch Proteine mit einer größeren Oberflächenaktivität und einer geringeren Konzentration in der Lösung ausgetauscht werden.<sup>105</sup> Durch die bestätigte Proteinadsorption an der Oberfläche der untersuchten Teststreifen einer verringerten Zugänglichkeit kann von zu den Goldnanopartikeln durch die Blockade der Poren ausgegangen werden. Dadurch würden erschwerte Hg<sup>2+</sup> Anreicherungsbedingungen vorliegen. Nach der Aktivierung der Silikateststreifen mit UV-Licht und bei den Kontaktwinkelmessungen nach den entsprechenden Deaktivierungszeiten, konnten für die Silikateststreifen nur noch sehr schwankende Kontaktwinkel mit hohen Fehlerbalken ermittelt werden. Dies kann mit der weitestgehenden Auflösung des Silikafilms begründet werden, wodurch das Substrat größtenteils oder vollständig freiliegt. Jedoch sind auch makroskopisch nicht erkennbare Reste des Silikafilms nicht auszuschließen. Dadurch diese starken Auflösungseffekte und die adsorbierten Proteine an der Oberfläche des

Teststreifens, sind die hohen Fehlerbalken und der damit fehlende Trend zu erklären. Auffällig dabei ist jedoch, dass selbst unter Berücksichtigung der Fehlerbalken, die Referenzkontaktwinkel nicht annähernd erreicht werden. Dies spricht bei den Silikateststreifen, wie erwartet, gegen einen photokatalytischen Abbau der adsorbierten Proteine, auch wenn die UV-Bestrahlung scheinbar für die anschließenden Kontaktwinkelschwankungen verantwortlich ist. Grund hierfür kann die voranschreitende Proteindenaturierung mittels UV-Licht sein, denn bei der Aufarbeitung der Teststreifen nach der Proteinadsorption wurden diese unter anderem für 30 min bei 60° getrocknet. Dieser Schritt führt offensichtlich zur teilweisen Denaturierung der adsorbierten Proteine und damit zu steigenden Kontaktwinkeln bei allen untersuchten Teststreifen und schreitet nach der UV-Bestrahlung weiter fort. Für die titandioxidhaltigen Teststreifen konnte nach der UV-Bestrahlung eine starke Abnahme der Kontaktwinkel gemessen werden. Sowohl die Titandioxid als auch die Silika-Titandioxidfilmen zeigten Kontaktwinkel von unter 10°, da die Winkel so klein waren, konnte für den Silika-Titandioxidfilmen mit Gold kein Messwert erhalten werden. Bei allen Winkeln unter 10° hatte die Auswertesoftware Probleme mit der Tropfenerkennung, wodurch die erhaltenen Absolutwerte mit Vorsicht betrachtet werden sollten. Jedoch ist eine klare Abnahme der Kontaktwinkel nach der Aktivierung für die Titandioxid und die Silika-Titandioxidfilme zu erkennen. Dies zeigt deutlich die photokatalytische Aktivität der Titandioxid und Silika-Titandioxidfilme und den dadurch möglichen Abbau der adsorbierten Proteine, ansonsten wäre ein ähnliches Verhalten wie bei den Silikateststreifen zu erwarten gewesen. Bestärkt wird die Behauptung des photokatalytischen Abbaus der adsorbierten Proteine durch die erhaltenen Kontaktwinkel nach der Deaktivierung der Titandioxid und Silika-Titandioxidteststreifen. Zur Deaktivierung wurden alle Proben wieder in Aluminiumfolie verpackt und für 3 d dunkel gelagert. Eine anschließende Vermessung der Kontaktwinkel ergab für die Titandioxid und die Silika-Titandioxidfilme eine deutliche Zunahme der zuvor gemessenen Werte auf sehr ähnliche Werte wie sie als Referenz gemessen wurden. Damit kann von einem nahezu vollständigen Abbau der

zuvor adsorbierten Proteine bei den Titandioxid und den Silika-Titandioxidfilmen ausgegangen werden. Längere Deaktivierungszeiten von etwa 10 d führen hingegen zu keinen weiteren signifikanten Änderungen. Dies steht im Einklang mit den in Kapitel 2.8.1 erhaltenen Ergebnissen. Dabei konnte nach 24 h Aktivierung der Teststreifen und anschließender 2–3 d Lagerung im Dunklen ähnlich Kontaktwinkel gemessen werden wie zuvor bei der Referenzmessung. Dieser Versuch wurde als Doppelbestimmung mit allen Filmtypen, auch Silika mit und ohne Gold und nur das Siliziumsubstrat mit und ohne Goldnanopartikel.

### 2.8.2.1 Silika - TXRF

Ergänzend zu der Kontaktwinkeluntersuchung wurde der Überstand der Proteinadsorption mittels TXRF auf die enthaltenen Elemente untersucht. Eine entsprechende Auftragung für die Silikateststreifen mit Goldnanopartikel und sind in Abbildung 63 und Abbildung 64 dargestellt.



Abbildung 63: TXRF Spektrum des Überstandes nach der Proteinadsorption in einer 10 %igen FCS in PBS Lösung nach Behandlung bei 37 °C für 24 h und überkopf rühren eines Teststreifens mit Silikafilm hergestellt mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm ·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit Goldnanopartikel.

Wie in Abbildung 63 zu sehen sind für die Teststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche Peaks zu erkennen, welche dem Silizium und somit dem aufgelösten Silikafilm zugeordnet werden können. Somit kann für hier von einer Auflösung oder einer Ablösung des mesoporösen Silikanetzwerkes ausgegangen werden. Auf Grund der Signalverhältnisse und der relativ geringen Peakhöhe des Siliziumsignals konnte lediglich eine qualitative und keine quantitative Auswertung vorgenommen werden. Dies liegt an den vielen zusätzlichen Signalen mit sehr hoher Intensität, welche durch die unterschiedlichen Bestandteile des Proteinadsorptionsgemisches zu Stande kommen. Eine entsprechende Darstellung der TXRF Ergebnisse des Proteinadsorptionsüberstandes der Silikateststreifen ohne Goldnanopartikel auf der Oberfläche ist der Vollständigkeit halber in Kapitel 7.5 gezeigt. Dabei konnten ebenfalls Siliziumsignale detektiert werden, wodurch auch bei diesen Filmen von einer Auflösung oder Ablösung des Silikafilms ausgegangen werden Als kann. nächstes wurde der Proteinadsorptionsüberstand des Silikateststreifens mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche auf weitere Elemente untersucht. Das entsprechend erhaltene TXRF Spektrum ist in Abbildung 64 zu sehen.



Abbildung 64: TXRF Spektrum aller detektierten Elemente des Überstandes nach der Proteinadsorption in einer 10 %igen FCS in PBS Lösung nach Behandlung bei 37 °C für 24 h und überkopf rühren eines Teststreifens mit einem Silikafilm hergestellt mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche.

In Abbildung 64 wurden alle detektierbaren Signale den entsprechenden Elementen zugeordnet. Dabei ist zu erkennen, dass kein Gold detektiert werden konnte. Dies bedeutet aber nicht, dass kein Gold von den Teststreifen heruntergespült wurde. Denn in vorherigen Untersuchungen wurde die Notwendigkeit des Silikafilms als stabilisierende und schützende Schicht für die Goldnanopartikel gezeigt (vgl. 2.7.1). Ohne entsprechenden Film, konnten die

#### Hauptteil

Goldpartikel durch diverse Waschschritte von der Substratoberfläche heruntergewaschen und im Spülwasser nachgewiesen werden. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass nach der Auflösung des Silikafilms im proteinreichen wässrigen Puffergemisch sich ein Teil der Goldnanopartikel von der Substratoberfläche heruntergewaschen hat. Weiter kann es durch die Lagerung der Proben bis zur Vermessung zu Ablagerungen der Goldnanopartikel an der Gefäßoberfläche gekommen sein, wodurch deren Nachweis aus der Lösung nicht mehr möglich war. Bei den Silikateststreifen mit und ohne Goldnanopartikel war nach der Proteinadsorption makroskopisch mit bloßem Auge kein Film mehr zu erkennen. Somit waren entsprechende Peaks bei der TXRF Untersuchung der Überstände zu erwarten, welche auf die Auflösung oder Ablösung der Silikafilme in wässriger Lösung mit 10 % FCS hinweisen.

In der Literatur<sup>150,151</sup> wird dich Löslichkeit von Silika in Abhängigkeit des pH-Wertes beschrieben. Im alkalische Bereich wird eine schnellere Löslichkeit für mesoporösen Silikamaterialien beobachtet als unter sauren Bedingungen.<sup>150,151</sup> Der limitierende Schritt bei der Auflösung von Silika ist das Aufbrechen der Si-O Bindungen. Unter alkalischen Bedingungen ist die Aktivierungsbarriere zur Auflösung von Silika auf Grund der OH<sup>-</sup> Nukleophile geringer als unter sauren Bedingungen. Die Anwesenheit von Alkali-Ionen wie Mg<sup>2+</sup> und Ca<sup>2+</sup> erhöhen ebenfalls die Auflösungsrate von Silika.<sup>151</sup> Da die Anreicherungen in etwa 10% igem FCS in PBS Puffer durchgeführt wurden sind zum einen zahlreiche Ionen im verwendeten Gemisch enthalten. Zum anderen liegt ein physiologischer pH-Wert auf Grund des PBS Puffers und somit neutrale bis leicht basische Bedingungen vor. Damit sind optimale Bedingungen für eine hohe Auflösungsrate der Silikafilme gegeben, wodurch die Auflösung der Silikafilme während des Proteinadsorptionsversuches erklärt werden kann. Um auszuschließen, dass die erhaltenen Siliziumsignale vom Siliziumsubstraten stammen, wurde der Vollständigkeitshalber als Referenz der Überstand nach der Proteinadsorption eines Siliziumteststreifen untersucht. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 65 dargestellt.



Abbildung 65: TXRF Spektrum des Überstandes nach der Proteinadsorption in einer etwa 10 %igen FCS in PBS Lösung nach Behandlung bei 37 °C für 24 h und überkopf rühren eines Siliziumsubstrats ohne zusätzlichen Film als Referenzmessung ohne Goldnanopartikel.

In Abbildung 65 ist das Fehlen des Siliziumpeaks, im Vergleich zu Abbildung 114 und Abbildung 63, klar zu erkennen. Auch in der Vergrößerung des relevanten Bereichs sind keine signifikanten Siliziumpeaks zu erkennen. Zusätzlich ist in der nachfolgenden Abbildung 66 das TXRF Spektrum mit einer Zuordnung aller detektierten Elemente dargestellt.



Abbildung 66: TXRF Spektrum aller detektierten Elementen des Überstandes nach der Proteinadsorption in einer etwa 10 %igen FCS in PBS Lösung nach Behandlung bei 37 °C für 24 h und überkopf rühren eines Siliziumsubstrats ohne zusätzlichen Film als Referenzmessung ohne Goldnanopartikel

In Abbildung 66 ist eine Zuordnung der detektierten Elemente aus der TXRF Messung des Siliziumsubstrates ohne Goldnanopartikel auf der Oberfläche zu sehen. Dabei konnten auf Grund des proteinreichen Gemisches viele Elemente aber kein Siliziumsignal detektiert werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die detektierten Siliziumsignale der Proben mit Silikafilm ausschließlich vom aufgelösten Silikafilm stammen.

### 2.8.2.2 Titandioxid - TXRF

Weiter wurde der Überstand des Teststreifens mit Titandioxidfilm und Goldnanopartikeln untersucht. Das erhaltene TXRF Spektrum ist in Abbildung 65 und die entsprechende Elementzuordnung zu den erhaltenen Peaks in Abbildung 66 dargestellt.



Abbildung 67: TXRF Spektrum des Überstands nach der Proteinadsorption in PBS mit etwa 10 % FCS für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren des Teststreifens mit Titandioxidfilm und mit Goldnanopartikel einer Fläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> auf der Substratoberfläche.



Abbildung 68: TXRF Spektrum des Überstands nach der Proteinadsorption in PBS mit etwa 10 % FCS für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren des Teststreifens mit Titandioxidfilm und mit Goldnanopartikel mit der Zuordnung der detektierten Elemente.

In Abbildung 67 ist das erhaltene TXRF Spektrum für die Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche und in Abbildung 68 die entsprechende Zuordnung der detektieren Elemente dargestellt. Dabei konnten weder signifikante Titan- oder Goldpeaks detektiert werden. Die signifikanten Titanpeaks wären für die K $\alpha_1$  Linie bei 4,512 keV und für die K $\beta_1$ Linie bei 4,933 keV zu erwarten gewesen. Da die Titandioxidfilme auch nach der Proteinadsorption makroskopisch deutlich erkennbar waren und eine geringe Löslichkeit als die Silikafilme zeigen, kann es hierbei tatsächlich zur Abwesenheit von Gold im Überstand kommen. Da die Titandioxidfilme die Goldnanopartikel weiterhin auf der Substratoberfläche stabilisieren und ein Herunterwaschen in die Adsorptionslösung vermeiden können. Auch bei diesen Teststreifen könnte eine geringe Menge an Goldnanopartikeln heruntergespült und an der Gefäßwand adsorbiert worden sein. In diesem Fall ist es aber unwahrscheinlicher als bei den Silikafilmen, die sich mit zunehmender Adsorptionszeit auflösen und somit eine geringere Fixierung der Goldnanopartikel gewährleistet geringe Löslichkeit ist. Diese von Titandioxidfilmen unter milden Bedingungen ist im Einklang mit den Ergebnissen von Healy et al.<sup>152</sup>. Sie untersuchten unter anderem die Löslichkeit von 1 μm dicken Titandioxidfilmen auf Siliziumsubstraten in einer Mischung aus EDTA und simulierter Interstitial Elektrolytlösung. Selbst nach einer

Untersuchungsdauer von 3500 h konnten sie eine Titankonzentration im einstelligen ng·mL<sup>-1</sup> Bereich pro cm<sup>2</sup> feststellen.<sup>152</sup> Somit ist in unserem Auflösungsversuch unter milden Bedingungen bei 37 °C und einer Behandlungsdauer 24 h keinen nennenswerte Auflösung des von Titandioxidfilms zu erwarten gewesen. Darin liegt auch einer der wichtigsten Vorteile und Weiterentwicklungen dieser Teststreifen im Vergleich zu den Teststreifen mit einem stabilisierenden Silikafilm. Der Vollständigkeit halber sind die erhaltenen TXRF Spektren der Proteinadsorptionsüberstände der Titandioxidteststreifen ohne Goldnanopartikel in Kapitel 7.5 dargestellt. Auch bei diesen Teststreifen konnten keine signifikanten Titanpeaks im Überstand nach der Proteinadsorption gefunden werden.

### 2.8.2.3 Silika-Titandioxidfilme - TXRF

Zuletzt wurden die Proteinadsorptionsüberstände der Silika-Titandioxidfilme mittels TXRF untersucht. Das erhaltene Spektrum der Silika-Titandioxidfilme mit Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche ist in Abbildung 69 und die entsprechende Elementzuordnung in Abbildung 70 zu erkennen.



Abbildung 69: TXRF Spektrum des Überstands nach der Proteinadsorption in PBS mit etwa 10 % FCS für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren des Teststreifens mit einem Silika-Titandioxidfilm und einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup>.



Abbildung 70: TXRF Spektrum des Überstands nach der Proteinadsorption in PBS mit etwa 10 % FCS für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren des Teststreifens mit einem Silika-Titandioxidfilm und einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> mit der Zuordnung der detektierten Elemente.

Abbildung 69 ist das erhaltene TXRF Silika-In Spektrum des Titandioxidteststreifens und in Abbildung 70 die entsprechende Zuordnung der Elemente zu sehen. Bei diesem Teststreifen wurden im Überstand nach der Proteinadsorption keine Silizium-, Titan- oder Goldpeaks detektiert. Da sich der reine Silikafilm während desselben Vorganges weitgehendst oder gar vollständig auflöst und signifikante Peaks zu erkennen sind, scheint hier der darüber liegende Titandioxidfilm eine schützende Funktion einzunehmen. Durch die zusätzliche Beschichtung können keine signifikanten Siliziumpeaks bei der Untersuchung der erhalten Überstände festgestellt werden. Es kann jedoch auch bei diesem Filmtyp von Auflösungseffekten des Silikafilms ausgegangen werden (vgl. Kapitel 2.8.2.1). Diese können aber auf Grund des eben beschriebenen Aufbaus des Teststreifens und der proteinreichen Umgebung gehemmt sein. Durch die Proteinadsorption an den Teststreifen kommt es zu einer Diffusionsschicht und somit zu einer langsameren Auflösung. für die Silika-Titandioxidteststreifens Auch ohne Gold auf der Substratoberfläche konnten keine signifikanten Silizium- oder Titanpeaks detektiert werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 7.5 gezeigt.

# 2.9 Stabilitätstests

den nachfolgenden Kapiteln 2.9.1, 2.9.2 und 2.9.3 werden die In Veränderungen der Teststreifen, mit zunehmenden Anwendungszyklen, unter anderem in Hinsicht auf ihre Brüchigkeit, Filmdicke, Goldkristallitgröße und ihren Änderungen des Porensystem überprüft. Durch die daraus erhaltenen Informationen sollen unter anderem weitere Erkenntnisse zum bereits diskutierten Anreicherungsabfall (vgl. 2.10.4) der Teststreifen nach häufigen Anwendungszyklen gewonnen werden. Dafür wurden zunächst XRD- und Raman Referenzmessungen der Teststreifen vorgenommen. Anschließend wurden die drei unterschiedlichen Teststreifen jeweils 30-mal in Hg<sup>2+</sup> reichem MilliQ-Wasser angereichert und nach jeder Anreicherung ausgeheizt. Daraufhin wurden erneut XRD- und Raman Untersuchungen vorgenommen. Dieser Vorgang wurde noch weitere zwei Mal vorgenommen bis die Teststreifen jeweils 90 Anwendungszyklen durchlaufen hatten. Nach den 90 Anwendungszyklen konnten zusätzlich, zu der XRD- und Raman Analyse, Visualisierungen der Filmoberflächen und Querschnittsaufnahmen am FIB-REM durchgeführt werden. Die entsprechend erhaltenen Ergebnisse für den Silikateststreifen mit Goldnanopartikeln sind im nachfolgenden Kapitel 2.9.1 zusammengefasst.

# 2.9.1 Silikafilm

### 2.9.1.1 Charakterisierung

Zunächst wurden die Silikateststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche auf ihre Stabilitätseigenschaften untersucht. Dafür wurde der Teststreifen in insgesamt 6 Durchgängen mit Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt jeweils in einer Dreifachmessung kalibriert. Jede Anreicherung wurde für 5 min in 6 mL Probevolumen und rühren mit 230 rpm durchgeführt. Nach den daraus erhaltenen 90 Anwendungszyklen wurden REM und FIB-REM Aufnahmen des Teststreifens vorgenommen. Die erhaltenen Bilder nach 90 Anwendungszyklen sind in



Abbildung 72 und die ohne Anwendungszyklen in Abbildung 71 zusammengestellt.

Abbildung 71: Silikateststreifen ohne Anwendungszyklen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 %, Alterung für 30 min und anschließender Kalzinierung, mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche. Dabei ist (f) eine Vergrößerung von (e).

Hauptteil



Abbildung 72: Silikateststreifen nach 90 Anwendungszyklen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 %, Alterung für 30 min und anschließender Kalzinierung, mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche.

In Abbildung 71 sind die erhaltenen REM-Aufnahmen der Silikateststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche ohne Anwendungszyklen und in Abbildung 72 nach 90 Anwendungszyklen zu sehen. Dabei ist in Abbildung 71 (a)-(f) ein weitestgehenden defektfreier Silikafilm zu erkennen. In Abbildung 71 ist eine Defektstelle zu erkennen, welche eine Ausnahme darstellt, sich aber gut eignet die Fokusebene einzustellen und somit die Bruchfreiheit des restlichen Films zu verdeutlichen. In Abbildung 71 (b)-(f) sind die Goldnanopartikel unter der Silikaschicht zu erkennen. Durch die vollständige Bedeckung des Goldnanopartikel mit dem mesoporösen Silikafilm, werden diese auf der Substratoberfläche stabilisiert. Weiter ist in Abbildung 71 (d) und (e) ein Goldagglomerat auf dem Silikafilm und in Abbildung 71 (f) sogar das Porensystem zu erkennen. Nach zahlreichen Oberflächenuntersuchung von Silikateststreifen ist der allgemeine Eindruck, dass Defektstellen selten sind und der Silikafilm bruchfrei und homogen die Goldnanopartikel bedeckt. Nach 90 Anwendungszyklen ist in Abbildung 72 (a)-(f) weiterhin deutlich der Silikafilm zu erkennen. Dabei sind in Abbildung 72 (a) und (b) mehrere kleine Defektstellen und in Abbildung 72 (e) und (f) sogar das Porensystem des Teststreifens zu sehen. Eine detaillierte Diskussion zu Änderungen des Porensystems mit zunehmenden Anreicherungszyklen erfolgt in Kapitel 2.9.1.2. Zudem wird aus Abbildung 72 (c)-(f) deutlich, dass der Silikafilm weiterhin über den Goldnanopartikel liegt und diese auf der Substratoberfläche stabilisiert. Genauer ist in Abbildung 72(c) ein fleckiger Silikafilm zu erkennen. Diese Unregelmäßigkeiten könnten Auflösungseffekte sein, welche in Abbildung 71 noch nicht sichtbar waren und mit zunehmender Anzahl an Anreicherungszyklen sichtbar werden. Als nächstes wurden mittels FIB-REM Querschnittsaufnahmen der Silikateststreifen nach 90 Anwendungszyklen und ohne Anwendungszyklen aufgenommen. Die entsprechenden Bilder sind in Abbildung 73 dargestellt.



Abbildung 73: Silikateststreifen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 %, Alterung für 30 min und anschließender Kalzinierung, mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche. Dabei zeigt (a) den Querschnitt eines Silikafilms ohne Anreicherungsversuchen und (b) nach 90 Anreicherungszyklen.

In Abbildung 73 (a) ist die Querschnittsaufnahme des Silikateststreifens ohne Anreicherungszyklen und in Abbildung 73 (b) nach 90 Anwendungszyklen zu sehen. Bei genauerer Auswertung der Querschnittsaufnahmen kann eine Filmdicke vor den Anreicherungen von etwa 100 nm und nach 90 Anreicherungen von etwa 90 nm bestimmt werden und somit eine Verringerung dieser um etwa 10 %. Diese Unterschiede in den erhaltenen Filmdicken sind jedoch nicht signifikant, da bei er Untersuchung mehrere Silika-Querschnitte ohne Anreicherungszyklen eine Filmdicke von 100 nm ± 10 nm (vgl. 2.7.1) erhalten wurden. Somit ist eine Filmdickenschwankung von etwa 10 % für die Silikafilme auch unabhängig von der Anzahl der Anwendungszyklen normal. Zudem sind in der Querschnittsaufnahme in Abbildung 73 (b) viele Lufteinschlüsse im Vergleich zu Abbildung 73 (a) zu erkennen. Diese Lufteinschlüsse können zur Unterwanderung des Silikafilms mit Wasser führen und somit zu einer Ablösung des Films, dem Herunterwaschen der Goldnanopartikel vom Substrat oder zu mehr Angriffsfläche des Wassers an den Film. Die Auf- und Ablösung des Silikafilms wurde bereits im Rahmen der Proteinadsorption in Kapitel 2.8.2 gezeigt und diskutiert.

### 2.9.1.2 XRD - Ergebnisse

Für die Röntgenbeugungsergebnissewurde zunächst eine Referenzmessung des bis dahin noch nicht angereicherten Teststreifens vorgenommen. Anschließend wurde der Teststreifen insgesamt 30-mal in Hg<sup>2+</sup> haltigem Wasser angereichert. Dafür wurde er in zwei Durchgängen mit Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt in jeweils Dreifachmessungen kalibriert. Daraufhin wurde der Teststreifen ausgeheizt, um somit mittels AFS die angereicherte Quecksilbermenge auf dem Teststreifen bestimmen zu können. Anschließend wurden erneut Röntgenbeugungsuntersuchungen vorgenommen und entsprechende Diffraktogramme nach 30 Zyklen erhalten. Analog wurde für die 60 Zyklen und 90 Zyklen Diffraktogramme vorgegangen. Die erhaltenen Röntgenbeugungsergebnisse des Silikateststreifen für den Kleinwinkelbereich sind in der nachfolgenden Abbildung 74 dargestellt.



Abbildung 74: Diffraktogramme für den Silikafilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit der Referenz, nach 30 Zyklen, nach 60 Zyklen und nach 90 Zyklen. Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und rühren mit 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt.

In Abbildung 74 kann für den Silikateststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche eine Verschiebung der Reflexmaxima im Kleinwinkelbereich zunehmenden Anreicherungszyklen festgestellt mit werden. Diese Verschiebung des 20-Werts von etwa 1,3° für die Referenzmessung um mindestens 0,1° für die weiteren Anwendungszyklen konnten in einer Doppelbestimmung bestätigt werden. Der Winkel des Reflexmaxima verhält sich in der Bragg-Gleichung reziprok zum Netzebenabstand. Somit ergibt sich durch den zunehmenden 20-Wert des Reflexmaxima eine Kontraktion der Struktur des untersuchten Films. Diese kann hauptsächlich mit fortschreitenden Kondensationsreaktionen begründet werden, bis das System durchkondensiert und keine weiteren Änderungen mehr detektierbar sind. Zusätzlich kann es beim Silikafilm nach Literatur<sup>139</sup> zu Auflösungs-Fällungseffekten mit zunehmenden Anwendungszyklen und damit zu strukturellen Änderungen kommen.

Anschließend wurde der Weitwinkelbereich der Silikateststreifen untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in der nachfolgenden Abbildung 75 dargestellt.



Abbildung 75: Diffraktogramme für den Silikafilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit der Referenz, nach 30 Zyklen, nach 60 Zyklen und nach 90 Zyklen. Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und rühren mit 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem *111* Goldreflex zuzuordnen, die x-Achsenverschiebung wurde für jede Auswertung darauf angepasst und die Intensität auf den Si-Reflex bei etwa 69° auf die höchste Intensität aller Messdurchgänge normiert.

In Abbildung 75 ist der Weitwinkelbereich der einzelnen Messdurchgänge zu sehen. Bei der Änderung der Goldkristallitgröße war hier, selbst in einer Doppelbestimmung, kein eindeutiger Trend erkennbar. Der signifikante Reflex bei etwa 38,1° entspricht dem *111* Goldreflex<sup>153</sup> und wurde zur Auswertung mit Hilfe der Scherrer-Gleichung verwendet. Dafür wurde das Reflexmaxima und darauf basierend die Halbwertsbreite mit Hilfe einer Gaussannäherung bestimmt. Für den Formfaktor wurde K = 0,9 und für die Cu K- $\alpha$ -Röntgenquelle  $\lambda$  = 1,5418 Å angenommen. Anschließend wurde mit den jeweiligen Reflexen bei etwa 38,1° die Goldkristallitgrößen in einer Doppelbestimmung berechnet. Die Abbildungen zur Doppelbestimmung sind in Kapitel 7.6 und die entsprechend erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 22 dargestellt. Der Mittelwert der berechneten Goldkristallitgrößen liegen für den Silikafilm in für

die Referenzmessung bei etwa 27 nm, nach 30, 60 und 90 Zyklen jeweils bei etwa 28 nm. Somit sind die Goldkristallitgrößen über die untersuchten 90 Anwendungszyklen stabil und zeigen keine signifikante Größenänderung. Dies ist im Einklang mit Abbildung 72 (a)-(f) da hier auch nach 90 Anwendungszyklen weiterhin der stabilisierende Silikafilm über den Goldnanopartikeln deutlich zu erkennen ist. Dennoch kann es trotz gleichbleibender Goldkristallitgröße und deckendem Silikafilm mit zunehmenden Anwendungszyklen zu Lufteinschlüssen (vgl Abbildung 73 (b)) und damit auch zur Desorption von Goldnanopartikeln von der Substratoberfläche kommen.

# 2.9.1.3 Hg<sup>2+</sup> Anreicherung

Anschließend wurden Untersuchungen zur Anreicherungsstabilität eines Silikateststreifens mit zunehmenden Anwendungszyklen durchgeführt. Für jeden Anreicherungsdurchgang wurde der jeweilige Teststreifen für 5 min bei einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 15 ng·L<sup>-1</sup> in einem Probenvolumen von 6 mL und rühren bei 230rpm behandelt und anschließend mittels AFS untersucht. In der nachfolgenden Abbildung 76 sind die Anreicherungsergebnisse eines Silikateststreifens mit Goldnanopartikel mit zunehmenden Anreicherungszyklen gezeigt.



Abbildung 76: Vergleich der Hg<sup>2+</sup> Anreicherungsmengen nach bis zu 60 Anwendungszyklen eines Silikateststreifens mit einer Goldnanopartikelfläche von 1,5 cm<sup>2</sup>. Für jeden Anreicherungsdurchgang wurde der jeweilige Teststreifen für 5 min bei einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 15 ng·L<sup>-1</sup> in einem Probenvolumen von 6 mL und rühren bei 230rpm behandelt und anschließend mittels AFS untersucht. Die entsprechenden Filmdicken der untersuchten Teststreifen betrugen für den Silikafilm etwa 100 nm. Teile dieser Abbildung wurden bereits in einer modifizierten Form in der Erstveröffentlichung<sup>7</sup> gezeigt. Modifizierte Abbildung, lizensiert unter CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>.

In Abbildung 76 sind die Hg<sup>2+</sup> Anreicherungen des Silikateststreifens für die ersten 60 Anwendungszyklen dargestellt. Dabei liegt die Anreicherungsintensität für den Silikateststreifen bei etwa 20 pg (13,3 pg cm<sup>-2</sup>) und es ist ein Abfall der Anreicherungsintensität mit zunehmenden Anwendungszyklen deutlich zu erkennen. Dabei ist nach etwa 30 Anwendungszyklen eine Schwankung der Anreicherungsintensität zu erkennen. Wie zuvor in Kapitel 2.9.1.2 diskutiert nimmt auch die Porengröße nach den ersten 30 Anwendungszyklen ab. Da sich die Anreicherungsintensität anschließend wieder auf ein ähnliches Niveau wie vor dem Intensitätsabfall begibt, kann hier kein Zusammenhang zwischen der Abnehmenden Porengröße und der Intensitätsschwankung hergestellt werden. Zumal sich die Porengröße nach den ersten 30 Anwendungszyklen nicht mehr signifikant ändert. Somit kann die Anreicherungsabnahme nach etwa 60 Anwendungszyklen nicht durch im Rahmen einer Röntgenbeugungsuntersuchung feststellbaren, eine, Änderung begründet des Porensystems werden, damit ist eine diffusionsabhängige Anreicherung unwahrscheinlich. Bei einer diffusionsabhängigen Anreicherung die angereicherte würde

Quecksilbermenge mit kleiner werdenden Poren ebenfalls verringert. Da diese nicht der Fall ist, kann von einer konzentrationsbedingten Kapillarkonvektion, wie bereits in Kapitel 2.10.2 diskutiert, ausgegangen werden. Zudem konnte in den Querschnittsaufnahmen des Kapitels 2.9.1.1 zunehmende Lufteinschlüsse nach 90 Anwendungszyklen im Vergleich zu einem Silikateststreifen ohne Lufteinschlüsse gezeigt werden. Wie bereits diskutiert können diese Lufteinschlüsse zur Unterwanderung des Silikafilms und damit zur Desorption der Goldnanopartikel und zu Ab- und Auflösungseffekten (vgl. auch Kapitel2.8.2) beitragen. Außerdem können diese Lufteinschlüsse als Polster fungieren und damit die Quecksilberanreicherung verringern. Auch wenn sich die Goldkristallitgrößen mit zunehmenden Anwendungszyklen nicht signifikant geändert haben (vgl. 2.9.1.2), können dennoch Goldnanopartikel von der Substratoberfläche desorbiert worden sein.

### 2.9.1.4 Raman - Ergebnisse

Zuletzt wurden Ramanspektren der Silikateststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche nach unterschiedlich vielen Anwendungszyklen aufgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 77 zusammengefasst.



Abbildung 77: Ramanergebnisse für den Silikateststreifen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche. Die erhaltenen Spektren sind jeweils auf den 520 cm<sup>-1</sup> Peak des Siliziumwafers normiert und der besseren Übersicht halber auf der y-Achse gegeneinander verschoben.

die Ramanspektren In Abbildung 77 sind des Silikateststreifens zusammengestellt. Dabei sind die Peaks bei etwa 301 cm<sup>-1</sup>, 520 cm<sup>-1</sup> und 975 cm<sup>-1</sup> dem Silizumwafer zuzuordnen.<sup>142,141</sup> Diese entsprechen der Si-O-Si Vibrationsschwingung (400–700 cm<sup>-1</sup>) und der Si-O Streckschwingung (850– 1060 cm<sup>-1</sup>).<sup>141</sup> Weitere Zuordnungen zum Silikafilm sind wegen der Überlagerung der Signale mit dem Siliziumwafer nicht möglich. Zudem ist keine signifikante Änderung der erhaltenen Signalintensitäten zu erkennen. Eine Änderung der Intensität könnte auf fortschreitende Auflösungsprozesse des Filmes hindeuten. Da aber zusätzlich eine Signalüberlagerung mit dem Siliziumsubstrat vorliegt, wäre eine entsprechende Auswertung zusätzlich erschwert. Als nächstes wurden die Stabilitätsuntersuchungen analog für den Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 2.9.2 beschrieben und diskutiert.

# 2.9.2 Titandioxid

### 2.9.2.1 Charakterisierung

Nach dem der Silikateststreifen mit Goldnanopartikeln in Kapitel 2.9.1 auf seine Anreicherungszyklen untersucht wurde, wird in diesem Kapitel analog mit dem Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln verfahren. Entsprechend wurde die Oberfläche eines typischen Titandioxidteststreifens mittels REM nach 90 Anwendungszyklen untersucht. Die erhalten Bilder sind in Abbildung 79 zusammengestellt und Vergleichsaufnahmen eines Teststreifens ohne Anwendungszyklen in Abbildung 78.

#### Hauptteil



Abbildung 78: Titandioxidtestreifen ohne Anreicherungszyklen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %, anschließendem altern bei 50 % für 2 d und einer darauf folgenden thermischen Behandlung und Kalzinierung, mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche. Dabei sind (e) und (f) Vergrößerungen von (d). Teile dieser Abbildung wurden bereits in einer modifizierten Form in der Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic matter-containing freshwaters. *Nanomaterials* **11**, 1–15 (2021).<sup>139</sup>, CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>, gezeigt.



Abbildung 79: Titandioxidtestreifen nach 90 Anwendungszyklen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %, anschließendem altern bei 50 % für 2 d und einer darauf folgenden thermischen Behandlung und Kalzinierung, mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche.

In Abbildung 78 sind die Oberflächenaufnahmen des Titandioxidteststreifens mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche ohne Anreicherungszyklen und in Abbildung 79 Aufnahmen eines entsprechenden Teststreifens nach 90 Anwendungszyklen dargestellt. Dabei ist in Abbildung 78 (a) und (b) bereits die unebene Struktur des Titandioxidfilms mit wurmförmigen Erhebungen zu erkennen. Bei weiterer Vergrößerung kann in Abbildung 78 (c)-(e) eine Bruchstelle erkannt werden, auf welcher sich ein Goldagglomerat befindet. Unterhalb dieser Bruchstelle befinden sich weiterhin Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche. Zudem ist in Abbildung 78 (c)-(f) zu sehen, dass die wurmförmigen Erhöhungen bruchfrei vorliegen. Dabei kann es sich um Kristallisationseffekte handeln. In Abbildung 78 (f) sind sogar die Poren des Titandioxidfilms zu erkennen. Im Vergleich dazu sind in Abbildung 79 die Oberflächenaufnahmen nach 90 Anwendungszyklen dargestellt. Dabei sind in keiner Aufnahme der Abbildung 79 wurmförmigen Erhebungen mehr zu erkennen. In Abbildung 79 (a)-(c) ist der Titandioxidfilm großflächig zu erkennen und in Abbildung 79 (c),(d) und (f) sind die Goldnanopartikel unter dem Film als helle Punkte zu sehen. Weiter sind in Abbildung 79 (d)-(f) Risse im Film zu erkennen. Der allgemeine Eindruck war jedoch, dass solche Risse auch bei Titandioxidteststreifen ohne Anreicherungszyklen zu sehen sind. Zudem sind auf dem rissigen Titandioxidfilm in Abbildung 79 (d)-(f) einzelne Goldnanopartikel und ein einzelnes Agglomerat zu erkennen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass ein Teil der Goldnanopartikel nicht mehr an der Substratoberfläche fixiert ist und durch den brüchigen Film desorbiert werden kann. Dies kann einen Einfluss auf die Quecksilberanreicherung haben, welche eine Anreicherungsabnahme mit zunehmenden Anwendungszyklen zeigt. Die entsprechenden Ergebnisse werden in Kapitel 2.9.2.3 detailliert diskutiert. Als nächstes wurden Querschnittsaufnahmen des Teststreifens gemacht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 80 dargestellt.



Abbildung 80: Titandioxidtestreifen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %, anschließendem altern bei 50 % für 2 d und einer darauf folgenden thermischen Behandlung und Kalzinierung, mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche. Mit (a) vor den Anreicherungsversuchen und (b) nach 90 Anreicherungszyklen. Teile dieser Abbildung wurden bereits in einer modifizierten Form in der Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic matter-containing freshwaters. *Nanomaterials* **11**, 1–15 (2021).<sup>139</sup>, CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>, gezeigt.

In Abbildung 80 (a) ist die Querschnittsaufnahme eines Titandioxidfilms mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche ohne und in Abbildung 80 (b) nach 90 Anreicherungszyklen zu sehen. Vor den Anwendungszyklen konnte für untersuchte Titandioxidteststreifen mittels FIB-REM Untersuchung wie in Abbildung 80 (a) gezeigt eine Filmdicke von etwa 96 nm ± 4 nm gemessen werden. Bei genauerer Untersuchung der Filmdicke nach den 90 Anwendungszyklen konnte eine Filmdicke von etwa 84 nm ± 6 nm wie in Abbildung 80 (b) gezeigt festgestellt werden. Dies entspricht einer geringen Abnahme der vermessenen Filmdicken. Jedoch ist eine Schwankung um einige wenige nm noch kein Beleg für einen signifikant dünner gewordenen Titandioxidfilm, könnte jedoch ein Hinweis sein. Die Bedingungen zur Auflösung und Löslichkeit von kristallinem Titandioxid werden in Kapitel 2.8.2 ausführlich Anreicherungsbedingungen diskutiert und sind bei den milden unwahrscheinlich.

### 2.9.2.2 XRD - Ergebnisse



Als nächstes sind in Abbildung 81 die Röntgenbeugungsergebnisse des Titandioxidteststreifen visualisiert.

Abbildung 81: Weitwinkeldiffraktogramme für den Titandioxidfilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem altern für 2 d bei 50 % mit der Referenz, nach 30 Zyklen, nach 60 Zyklen und nach 90 Zyklen. Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und rühren mit 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem *111* Goldreflex zuzuordnen, die x-Achsenverschiebung wurde für jede Auswertung darauf angepasst und die Intensität auf den Si-Reflex bei etwa 69° auf die höchste Intensität aller Messdurchgänge normiert.

In Abbildung 81 sind die erhaltenen Weitwinkeldiffraktogramme des Titandioxidteststreifens mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche nach den unterschiedlichen Anwendungszyklen dargestellt. Dabei wurde auf die gleiche Weise vorgegangen wie bei dem Silikafilm. Im Weitkinkelbereich konnte aus dem Mittelwert einer Doppelbestimmung eine geringe Zunahme der Goldkristallitgröße ausgehend von der Referenzmessung zu den restlichen Messdurchgängen erhalten werden. Die erhaltenen Goldkristallitgrößen belaufen sich für die Referenzmessung auf etwa 25 nm, nach 30 und 90 Zyklen auf etwa 29 nm und nach 60 Zyklen auf etwa 30 nm. Die Zunahme der Goldkristallitgröße kann durch Sintern nicht vollständig stabilisierter Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche erklärt werden. Eine nicht vollständige Stabilisierung der Goldnanopartikel durch den Titandioxidfilm

einer Desorption der Goldnanopartikel mit zunehmenden kann zu Anwendungszyklen von der Substratoberfläche führen. Eine solche Desorption und deren Fortschreiten ist nicht nur für die ersten 30 Anwendungszyklen, bei denen eine Änderung der Goldkristallitgröße erkennbar ist, sondern auch im Verlauf weiteren denkbar. Für den Kleinwinkelbereich des Titandioxidteststreifen sind keine eindeutigen und scharfe Reflexe und entsprechend auch kein eindeutiger Trend bei der Verschiebung der Reflexmaxima zu erkennen. Der Vollständigkeit halber sind die entsprechenden Ergebnisse in einer Doppelbestimmung in Kapitel 7.6 gezeigt.

### 2.9.2.3 Hg<sup>2+</sup> Anreicherung

Dafür wurden die Teststeifen für 5 min bei einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 15 ng·L<sup>-1</sup> in einem Probenvolumen von 6 mL und rühren bei 230 rpm angereichert. Eine entsprechende Auftragung der erhaltenen Ergebnisse ist in der folgenden Abbildung 82 zu sehen.



Abbildung 82: Vergleich der Hg<sup>2+</sup> Anreicherungsmengen nach bis zu 60 Anwendungszyklen eines Silikaund Titandioxidteststreifens mit einer Goldnanopartikelfläche von 1,5 cm<sup>2</sup>. Für jeden Anreicherungsdurchgang wurde der jeweilige Teststreifen für 5 min bei einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 15 ng·L<sup>-1</sup> in einem Probenvolumen von 6 mL und rühren bei 230rpm behandelt und anschließend mittels AFS untersucht. Die entsprechenden Filmdicken der untersuchten Teststreifen betrugen für den Silikafilm etwa 100 nm und für den Titandioxidfilm etwa 90 nm. Teile dieser Abbildung wurden bereits in einer modifizierten Form in der Erstveröffentlichung<sup>7</sup> gezeigt. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic matter-containing freshwaters. *Nanomaterials* **11**, 1–15 (2021).<sup>139</sup> Modifizierte Abbildung, lizensiert unter CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>.

In Abbildung 82 sind die angereicherten Quecksilbermengen auf den jeweiligen Teststreifen nach unterschiedlich vielen Anwendungszyklen zusammengefasst. Dabei stellt der blaue den des Silikateststreifens und der rote Verlauf den des Titandioxidtestreifens dar. Der Titandioxidfilm hat mit etwa 30 pg (20 pg · cm<sup>-2</sup>) angereichertem Quecksilber eine höhere Anreicherung als der Silikafilm mit etwa 20 pg (13,3 pg cm<sup>-2</sup>). Zudem ist bei dem Silikafilm bereits nach etwa 60 Anwendungszyklen ein größerer Anreicherungseinbruch zu erkennen und für den Titandioxidteststreifen nicht. Ein möglicher Grund für das unterschiedliche Anreicherungsverhalten der beiden Teststreifen könnte in den Strukturunterschieden der beiden Filme liegen. Der Silikateststreifen weist ein geordnetes Porensystem mit erkennbarer Fernordnung (vgl. 2.7.1) auf. Für den Titandioxidfilm (vgl. 2.7.2) hingegen ist keine Zuordnung des Kleinwinkeldiffraktogramms zu einer Mesostruktur möglich, wodurch sich hierbei unterschiedliche 3D-Konnektivitäten der beiden Filme ergeben. Auch wenn für den Titandioxidteststreifen kein größerer Anreicherungseinbruch zu erkennen ist, kann jedoch eine leichte Anreicherungsabnahme erkannt werden. Dies könnte mit dem steigenden Goldverlust (vgl. Abbildung 79 (d) und (f)) oder nicht weiter anreicherungsfähigen Goldnanopartikeln mit zunehmenden Anreicherungsdurchgängen zusammenhängen. Dabei könnte das Gold zunächst in Überschuss vorliegen und mit zunehmenden Anreicherungszyklen soweit verloren oder ineffizient werden, dass es limitierend für die Hg<sup>2+</sup> Anreicherung wird und das Anreicherungsniveau einbricht. Dabei kann für den Titandioxidteststreifen nach 90 Anwendungszyklen in 10 ng·L<sup>-1</sup> Hg<sup>2+</sup> haltigem Wasser eine Goldeinbuße von etwa 2 µg (12 %) berechnet werden. Da das Gold im Vergleich zur Quecksilberanreicherungsmenge in einem starken Überschuss vorliegt, sollte eine solch geringe Goldmengenänderung auf der Substratoberfläche nur bedingt einen Einfluss auf die Anreicherung haben. Zudem ist der Silikafilm mit etwa 100 nm etwas dicker als der Titandioxidfilm mit etwa 90 nm. Somit können sich unterschiedliche Zugänglichkeiten zu den, unter den jeweiligen mesoporösen Filmen befindlichen, Goldnanopartikeln ergeben. Zusätzlich kann es beim Silikafilm nach Literatur<sup>139</sup> zu Auflösungs-Fällungseffekten mit

zunehmenden Anwendungszyklen und damit zu strukturellen Änderungen und einer geringeren Porosität kommen. Außerdem ändert sich, wie bereits zuvor in Kapitel 2.9.2.2 beschrieben, die Goldkristallitgröße von der Referenzmessung hin Anreicherungszyklen. zunehmenden Die Zunahme zu der Goldkristallitgrößen um etwa 5 nm kann durch Sintern der Goldnanopartikel erklärt werden. Dadurch Goldoberfläche steht weniger zur Quecksilberanreicherung zur Verfügung und die Anreicherungsintensität sinkt. Jedoch liegt die größte Änderung in der Goldkristallitgröße zwischen Referenzmessung und 30 Anwendungszyklen, anschließend kann keine nennenswerte Größenänderung festgestellt werden. Dennoch nimmt die Anreicherungsintensität auch nach 30 Anwendungszyklen weiterhin ab.

#### 2.9.2.4 Raman - Ergebnisse

Als nächstes wurden möglich Modifikationsänderungen des Titandioxidfilmes mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche untersucht. Die erhaltenen Ramanspektren nach unterschiedlich vielen Anreicherungszyklen sind in Abbildung 83 dargestellt.



Abbildung 83: Ramanergebnisse für den Titandioxidteststreifen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei 50 % gefolgt von einer thermischen Behandlung und Kalzinierung mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche. Die erhaltenen Spektren sind jeweils auf den 520 cm<sup>-1</sup> Peak des Siliziumwafers normiert und der besseren Übersicht halber auf der y-Achse gegeneinander verschoben. Teile dieser

Abbildung wurden bereits in einer modifizierten Form in der Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic matter-containing freshwaters. *Nanomaterials* **11**, 1–15 (2021).<sup>139</sup>, CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>, gezeigt.

In Abbildung 83 sind die erhaltenen Ramanspektren für den untersuchten Titandioxidteststreifen zusammengefasst. Bei etwa 301 cm<sup>-1</sup>, 520 cm<sup>-1</sup> und 975 cm<sup>-1</sup> sind, wie zuvor beim Silikateststreifen beobachtet, die relevanten Banden des Siliziumsubstrates zu erkennen.<sup>141,142</sup> Zusätzlich sind hier jedoch weitere Banden deutlich sichtbar, deren Zuordnung auf die Anatasmodifikation des Titandioxidfilms schließen lässt. In der Literatur<sup>143,144</sup> wird für die Anatasmodifikation eine Bande mit hoher Intensität bei etwa 144 cm<sup>-1</sup> und Banden mit geringer Intensität bei etwa 197 cm<sup>-1</sup>, 399 cm<sup>-1</sup>, 513 cm<sup>-1</sup>, 519 cm<sup>-1</sup> und 639 cm<sup>-1</sup> beschrieben, wobei die Banden bei 513 cm<sup>-1</sup> und 519 cm<sup>-1</sup> zusammenfallen. Diese signifikanten Banden sind eindeutig in den erhaltenen Spektren in der Abbildung 83 für alle untersuchten Messzeitpunkte zu erkennen, wobei die Banden bei etwa 513 cm<sup>-1</sup> und 519 cm<sup>-1</sup> von der Bande des Siliziumwafers bei 520 cm<sup>-1</sup> überlagert werden. Auch nach 90 Anwendungszyklen und dem damit verbundenen häufigen Ausheizen des Teststreifens, können die entscheidenden Banden der Anatasmodifikation erkannt werden. Somit ist eine Umwandlung zu Rutil während den diversen Anwendungszyklen ausgeschlossen. Rutil würde zwar ebenfalls bei etwa 143 cm<sup>-1</sup> eine Bande zeigen aber mit einer geringen Intensität, zudem wäre bei 241 cm<sup>-1</sup> ein Bande mittlerer Intensität und bei 445 cm<sup>-1</sup> und 610 cm<sup>-1</sup> Banden mit hoher Intensität zu erkennen.<sup>144</sup> Da dies nicht der Fall ist, kann von einer Anatasmodifikation des Titandioxidteststreifens von der Referenzmessung bis nach 90 Anwendungszyklen ausgegangen werde. Es kommt nicht zur Umwandlung zu Rutil, da die zugeführte Energie (vgl. 1.4) von etwa 500 °C beim Ausheizvorgang zu gering ist. Dies ist im Einklang mit der Literatur<sup>145</sup> in der eine Umwandlung von Anatas und Brookit zu Rutil erst bei Temperaturen von 700-900 °C beschrieben wird.<sup>145</sup> Zuletzt wurden die Anwendungszyklen auch auf den Silika-Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche angewandt. Die erhaltenen Ergebnisse sind im nachfolgenden Kapitel 2.9.3 zusammengefasst.

# 2.9.3 Silika-Titandioxidfilm

### 2.9.3.1 Charakterisierung

Zu Letzt wurden die Silika- Titandioxidfilms mit Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche auf ihre Anreicherungsstabilität untersucht. Bei der Untersuchung wurde analog vorgegangen wie bei den Silika und Titandioxidfilmen. Die erhaltenen Aufnahmen der Oberfläche des Teststreifens nach 90 Anwendungszyklen sind in Abbildung 85 und entsprechende Vergleichsaufnahmen eines Silika-Titandioxidteststreifens ohne Anreicherung in Abbildung 84 dargestellt.

Hauptteil



Abbildung 84: REM-Aufnahmen eines Silika-Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche hergestellt durch das Aufbringen eines Silikafilms (2,5 mm·s<sup>-1</sup>, RH = 70 %) und anschließend eines Titandioxidfilms (0,5 mm·s<sup>-1</sup>, RH = 30 %), anschließendem Altern bei RH = 50 % für 2 d gefolgt von einer thermischen Behandlung und Kalzinierung, ohne Anwendungszyklen. Bild (f) entspricht der doppelten Vergrößerung von Bild (d).


Abbildung 85: REM-Aufnahmen eines Silika-Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche hergestellt durch das Aufbringen eines Silikafilms (2,5 mm·s<sup>-1</sup>, RH = 70 %) und anschließend eines Titandioxidfilms (0,5 mm·s<sup>-1</sup>, RH = 30 %), anschließendem Altern bei RH = 50 % für 2 d gefolgt von einer thermischen Behandlung und Kalzinierung, nach 90 Anwendungszyklen. Bild (f) entspricht der doppelten Vergrößerung von Bild (e).

In Abbildung 84 sind die erhaltenen REM Aufnahmen des Silika-Titandioxidteststreifens mit Goldnaopartikeln auf der Substratoberfläche ohne Anwendungszyklen und in Abbildung 85 Aufnahmen eines entsprechenden Teststreifens nach 90 Anwendungszyklen zu sehen. Dabei ist in Abbildung 84 bei allen Vergrößerungen ein homogener und bruchfreier Film und in Abbildung 84 (f) sind sogar die Poren des Films deutlich zu erkennen. In

Abbildung 85 (a) hingegen könne bereits deutliche wurmförmige Unebenheiten erkannt werden, welche sich bei weiterer Vergrößerung in Abbildung 85 (b)-(d) als Bruchstellen herausstellen. Zudem sind kleine helle Punkte, um diese Bruchstellen zu sehen. Hierbei könnte es sich um Goldnanopartikel handeln, welche eine höhere Elektronendichte als Silika und Titandioxid aufweisen und somit in der REM-Aufnahme heller erscheinen. Zudem müssen diese Goldnanopartikel in einer höheren Ebene liegen als die unterhalb des Silika-Titandioxidfilms, da sie auch deutlich heller sind als die vielen anderen Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche unter dem Film. In Abbildung 85 (e) und (f) sind die Poren des Silika-Titandioxidfilms zu erkennen, dabei stellt die Abbildung 85 (f) die doppelte Vergrößerung von Abbildung 85 (e) dar. Weiter ist in Abbildung 85 (d) ein einzelner Goldnanopartikel und ein größeres Agglomerat an Goldpartikel zu sehen. Das Agglomerat befindet sich in einem Spalt der Bruchstelle und ragt über die Bruchstelle drüber. Somit ist es wahrscheinlich, dass ein Teil der Goldnanopartikel nach den 90 Anwendungszyklen an den Bruchstellen nicht weiter an der Substratoberfläche fixiert ist und vom Teststreifen gespült werden kann. Dies steht im Einklang mit in Abbildung 85 (b) und (c), da hier deutlich von der Substratoberfläche desorbierte Goldnanopartikel außerhalb aber um die Bruchstellen zu erkennen sind. Jedoch führt die Brüchigkeit der Filme mit zunehmenden Anreicherungszyklen auch zu einer verbesserten Zugänglichkeit zu den Goldnanopartikeln. Dies wird beim Vergleich der Anreicherungsergebnisse über mehrere Anwendungszyklen (vgl. Kapitel 2.9.3.3) besonders deutlich. Anschließend wurden die Querschnittsaufnahmen eines Silika-Titandioxidteststreifens ohne Anreicherungszyklen und eines Teststreifens nach 90 Anwendungszyklen untersucht und in Abbildung 86 dargestellt.



Abbildung 86: Querschnittsaufnahmen von Silika-Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche hergestellt durch das Aufbringen eines Silikafilms (2,5 mm·s<sup>-1</sup>, RH = 70 %) und anschließend eines Titandioxidfilms (0,5 mm·s<sup>-1</sup>, RH = 30 %), anschließendem Altern bei RH = 50 % für 2 d gefolgt von einer thermischen Behandlung und Kalzinierung. Mit (a) vor den Anreicherungsversuchen und (b)+(c) nach 90 Anreicherungszyklen.

In Abbildung 86 werden unter anderem die Querschnitte ohne Anwendungszyklen in Abbildung 86 (a) und nach 90 Anwendungszyklen in Abbildung 86 (b)+(c) gezeigt. Dabei ist in Abbildung 86 (a) ein an den Goldnanopartikeln anliegender Film mit einer Filmdicke von etwa 190 nm zu erkennen. In Abbildung 86 (c) ist ein etwa 95 nm dicker Film, welcher sich direkt über den Goldnanopartikeln befindet zu erkennen. Lägen der Silika und Titandioxidfilm kaum miteinander kondensiert übereinander vor, hätte sich der Silikafilm ausgelöst und der Titandioxidfilm würde die Haftung zum Substrat verlieren und sich ablösen. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass das Titandioxidsol während der Tauchbeschichtung in das Porensystem des vorgetrockneten Silikagerüsts gelangt und dort Kondensationsreaktionen der beiden Filmschichten erfolgen. In Abbildung 86 (b) hingegen sind massive Brüche im unteren Filmteil zu sehen. Dies können Ablösungseffekte des Silikafilms von der Substratoberfläche sein. Durch die mehrfache Behandlung in wässriger Umgebung kann es zu Unterlaufungen und entsprechenden

#### Hauptteil

Auflösung des Silikafilms kommen. Dafür spricht die starke Filmdickenabnahme des Silika-Titandioxidfilms auf etwa 95 nm. Dies entspricht einer Filmdickenabnahme von bis zu etwa 50 % im Vergleich zu einem Film ohne Anwendungszyklen. Durch die Unterwanderung des Filmes kann es zur nahezu vollständigen Auflösung des Silikafilms gekommen sein wodurch die starke Abnahme der Filmdicke erklärt werden könnte. Eine entsprechend hohe Löslichkeit von Silika wird in Kapitel 2.8.2 und die auflösungsbedingte Änderung der effektiven Porengröße der beiden miteinander kondensierten Filme in Kapitel 2.10.4 ausführlich diskutiert. Zudem ist auffällig, dass sich diese Hohlstellen unterhalb der Erhöhungen befinden. Da diese laut Abbildung 85 an der Oberfläche brüchig sind, können damit die Goldpartikel- und Agglomerate an der Filmoberfläche erklärt werden. Denn durch die Auflösung des Silikafilm als erste Lage über den Goldnanopartikeln entfällt ein großer stabilisierender Teil (vgl. 2.7.1), welcher die Goldnanopartikel an der Substratoberfläche fixiert. Bricht bedingt durch die Vielzahl an Anreicherungszyklen diese Erhebung auf, dann kann das Gold nicht länger an der Substratoberfläche stabilisiert werden und wandert an den Bruchstellen heraus. Bei der Untersuchung eines solchen Filmtyps ohne Anwendungszyklen, wie in Abbildung 84 zu erkennen ist, sind auf den Filmoberfläche keine derartigen Brüche oder Erhebungen zu sehen. Diese entstehen somit während des Anreicherns und dem anschließendem Ausheizen des Teststreifens. Dabei kann es bei der starken und schnellen Temperaturerhöhung von Raumtemperatur zu etwa 500 °C zum plötzlichen Verdampfen des in den Filmen befindlichen Wassers kommen. Kann das Wasser nicht so schnell aus dem Porensystem entweichen wie es verdampft, kann es durch die Druckzunahme zum Aufplatzen des Filmes kommen.

#### 2.9.3.2 XRD - Ergebnisse

Anschließend wurden die Weitwinkeldiffraktogramme für die Silika-Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln untersucht und in Abbildung 87 dargestellt.



Abbildung 87: Weitwinkeldiffraktogramme für den Silika- Titandioxidfilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % für den Silikafilm und anschließender Beschichtung mit dem Titandioxidfilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem Altern für 2 d bei etwa 50 %. Mit der Referenz, nach 30 Zyklen, nach 60 Zyklen und nach 90 Zyklen. Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und rühren mit 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem *111* Goldreflex zuzuordnen, die x-Achsenverschiebung wurde für jede Auswertung darauf angepasst und die Intensität auf den Si-Reflex bei etwa 69° auf die höchste Intensität aller Messdurchgänge normiert.

In der Abbildung 87 sind die erhaltenen Weitwinkeldiffraktogramme des Silika-Titandioxidfilms zusammengefasst. Die erhaltenen Mittelwerte der Goldkristallitgrößen belaufen sich nach einer Doppelbestimmung für die Referenzmessung und nach 30 Zyklen auf etwa 25 nm und nach 60 und 90 Zyklen auf etwa 26 nm. Somit liegen diese Größen für 8 Messwerte sehr dicht beieinander und zeigen eine große Stabilität der Godkristallitgröße selbst nach 90 Anwendungszyklen. Die weitestgehend gleichbleibenden Kristallitgrößen sprechen für die stabilisierende Wirkung des Silika-Titandioxidfilms. Somit werden sowohl Sinter- als auch weitere Entnetzungsvorgänge über den untersuchten Zeitraum weitestgehend verhindert. Im Vergleich zu den Titandioxidteststreifen (vgl. 2.9.2.2), bei welchem eine Änderung der Goldkristallitgrößen von der Referenzmessung hin zur Messung nach 30 Zyklen erkennbar ist, hat bei den Silika-Titandioxidteststreifen der Silikafilm eine zusätzliche stabilisierende Wirkung. Im Kleinwinkelbereich sind wie bei dem Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikel keine eindeutigen und schmalen Reflexe zu erkennen und entsprechend auch keine Fernordnung der untersuchten Mesostruktur des Porensystems. Der Vollständigkeit halber sind die Diffraktogramme des Kleinwinkelbereichs in einer Doppelbestimmung in Kapitel 7.6 gezeigt.

## 2.9.3.3 Hg<sup>2+</sup> Anreicherung

Als nächstes wurde die Quecksilberanreicherung mit zunehmenden Anwendungszyklen genauer untersucht. Eine entsprechende Auftragung ist in der nachfolgenden Abbildung 88 in einer Doppelbestimmung dargestellt.



Abbildung 88: Entwicklung der Anreicherungsmenge über mehrere aufeinander folgende Messungen des hergestellten Teststreifen in einer Doppelbestimmung mit Goldnanopartikelflächen von jeweils 1,5 cm<sup>2</sup> nach unterschiedlich vielen Anreicherungsdurchgängen. Jede Anreicherung erfolgte für 5 min bei einer  $Hg^{2+}$  Konzentration von 20 ng·L<sup>-1</sup> in einem Probenvolumen von 6 mL, rühren mit 230 rpm und anschließender Vermessung mittels AFS. Die Ziehgeschwindigkeit für die Silikafilme betrug 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und die relative Luftfeuchtigkeit während des Beschichtens etwa 70 %. Die Titandioxidfilme wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % hergestellt und bei 50 % für 2 d gealtert. Die entsprechenden Filmdicken der untersuchten Teststreifen betrugen für den Silikafilm etwa 100 nm, für den Titandioxidfilm etwa 90 nm und für den Silika- und Titandioxidteststreifens etwa 190 nm. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>

In Abbildung 88 sind die Ergebnisse der Anreicherungsuntersuchungen mit Hg<sup>2+</sup> für den Silika-Titandioxidfilm Teststreifen in einer Doppelbestimmung dargestellt. Der Silika-Titandioxidfilm zeigt ein abweichendes Verhalten mit zunehmenden Anreicherungsdurchgängen im Vergleich zum Silika- und Titandioxidfilm (vgl. 2.10.3). Zunächst steigt die angereicherte Quecksilbermenge linear mit der Anzahl der Messzyklen an und pendelt sich anschließend auf eine Art Plateau ein. Die Änderung des Anreicherungsverhaltens des Silika-Titandioxidteststreifens kann zum einen mit der zunehmenden Brüchigkeit des Films und damit besseren Goldzugänglichkeit und zum anderen mit zunehmender Auf- und Ablösung des Films erklärt werden. Beim Auflösungsansatz kommen wiederum zwei Aspekte in Betracht, die Unterwanderung der mesoporösen Filme und die Vergrößerung der effizienten Porengröße. Bei der Unterwanderung löst sich der Silikafilm in wässriger Umgebung auf und die stabilere Titandioxidschicht bleibt zurück. Dabei ist ein linearer Anstieg der Anreicherungssensitivität des Silika-Titandioxidteststreifens für die ersten etwa 40 Anreicherungszyklen, welcher mit der fortschreitenden Auflösung des Silikafilms begründet werden kann, zu erkennen. Zunächst scheint dabei der Silikafilm die Anreicherungssensitivität und anschließend der Titandioxidfilm vorzugeben. Sowohl beim Titandioxidteststreifen als auch beim Silika-Titandioxidteststreifen ist die Titandioxidschicht in etwa gleich dick und sollte somit keine Änderung in der Anreicherung zeigen. Jedoch kann es wie bereits in Kapitel 2.7.3.3 diskutiert während der Alterung und thermischen Behandlung bei dem Silika-Titandioxidteststreifen zu Kondensationsreaktionen zwischen den beiden Filmeschichten und damit zur Verkleinerung der Poren kommen, welche ebenfalls einen Einfluss auf die Anreicherung haben könnten. Dabei ist die effektive Porengröße, welche mit zunehmenden Anreicherungszyklen auflösungsbedingt größer und damit die Zugänglichkeit zu den Goldnanopartikeln erleichtert wird, zu erwähnen. Durch die zunehmenden Anreicherungsdurchgänge kann es zur Auflösung des Silikaanteils damit zu größeren Poren und zu einer zunehmenden Quecksilberanreicherung kommen, bis ein relativ stabiles Anreicherungsplateau erreicht wird. Dieser Ansatz passt sehr gut mit den FIB-REM-Aufnahmen in Abbildung 86 überein. Da die Anreicherungssensitivität mit zunehmenden Anwendungszyklen erst steigt und anschließend weitestgehend stabil bleibt, kann dennoch von einer weiterhin stabilisierenden Wirkung des Films auf die Goldnanopartikel ausgegangen werden. Ein signifikanter Goldverlust würde zu einer Abnahme der Anreicherungssensitivität mit zunehmenden Anwendungszyklen führen.

135

#### 2.9.3.4 Raman - Ergebnisse

Zuletzt wurden die Ramanspektren der Silika-Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche nach unterschiedlich vielen Anwendungszyklen untersucht. Die entsprechend erhaltenen Ramanspektren sind in Abbildung 89 zu sehen.



Abbildung 89: Ramanergebnisse für den Silika-Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche. Dabei wurde zunächst der Silikafilm auf die Goldnanopartikeln mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm ·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % aufgebracht und anschließend der Titandioxidfilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm ·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0,5 mm ·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei 50 % gefolgt von einer thermischen Behandlung und Kalzinierung Die erhaltenen Spektren sind jeweils auf den 520 cm<sup>-1</sup> Peak des Siliziumwafers normiert und der besseren Übersicht halber auf der y-Achse gegeneinander verschoben.

In Abbildung 89 sind die erhaltenen Spektren des untersuchten Silika-Titandioxidteststreifens zusammengefasst. Dabei sind bei allen vier Messdurchgängen die gleichen signifikanten Peaks mit den entsprechenden Intensitäten beim Titandioxidteststreifen (vgl. 2.9.2.4) zu erkennen. Somit kann auch bei diesem Teststreifen von der Anatasmodifikation ausgegangen werden. sich die Größe der Goldkristallite für die unterschiedlichen Die Anreicherungszyklen nicht signifikant ändern (vgl. Tabelle 22), haben sie auch keinen Einfluss auf die beobachteten Intensitätsunterschiede nach Zudem unterschiedlich vielen Anreicherungsdurchgängen. kann

ausgeschlossen werden, dass der Grad der Kristallinität die unterschiedlichen Intensitäten beim 144 cm<sup>-1</sup> Peak verursacht, da somit der höchste Peak und damit die höchste Kristallinität für die Messung nach 30 Anwendungszyklen erhalten würde. Dies hätte eine zunächst steigende und anschließend wieder sinkende Kristallinität mit zunehmenden Anreicherungszyklen und damit thermischen Behandlungen zur Folge, anstatt eine gelichbleibende oder stetig steigende Kristallinität. Am sinnvollsten können die unterschiedlichen Intensitäten durch variierende Fokusebenen bei den verschiedenen Messdurchgängen erklärt werden.

# 2.10 Anreicherung mit Hg<sup>2+</sup>

Als nächstes wurden die hergestellten Teststreifen detailliert auf ihre Anreicherung mit ionischem Quecksilber in wässrigen Systemen getestet werden. Alle in diesem Kapiteln beschriebenen Hg<sup>2+</sup>-Anreicherungsversuche sind durch eine Kooperation mit dem Institut für Analytische und Bioanalytische Chemie der Universität Ulm entstanden. Dabei wurden die entsprechenden Versuche von Vivian Stock<sup>a</sup> in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kerstin Leopold aufgeplant, durchgeführt, ausgewertet und interpretiert. Mit freundlicher Genehmigung dürfen Teile der erhaltenen Ergebnisse im Rahmen dieser Dissertation verwendet werden. Da die Teststreifen unter andern in Realwasserproben mit sehr geringen Quecksilbermengen Anwendung finden sollen, waren Untersuchungen im Ultraspurenbereich notwendig. Um quecksilberhaltige Verunreinigungen aus der Umwelt möglichst gering zu halten, wurden die entsprechenden Versuche in einem Quecksilberreinraum mit Unterdruckschleuse realisiert. Die erhaltenen Ergebnisse zur Anreicherung mit den hergestellten Teststreifen sind in den folgenden Kapiteln 2.10.2, 2.10.3, 2.10.4 und 2.10.4 beschrieben und diskutiert.

### 2.10.1 Leerproben

Zunächst wurden die Teststreifen ohne Goldnanopartikel aber mit den entsprechenden mesoporösen Filmen auf der Substratoberfläche vermessen. Damit konnte eine Anreicherung des Quecksilbers, auf Grund der unterschiedlichen Filme auf dem Silizumsubstrat, ausgeschlossen werden. Die erhaltenen Anreicherungsergebnisse sind in Abbildung 90 zusammengefasst.



Abbildung 90: Erhaltene konzentrationsabhängige Anreicherungsergebnisse ohne Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche, mit dem Silikafilm (grün) hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm ·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und anschließender Kalzinierung, dem Titandioxidfilm (rot) hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm ·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %, anschließendem altern für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %, anschließendem altern für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % und darauf folgender thermischer Behandlung und Kalzinierung und dem Silika-Titandioxidfilm (blau) mit Silika als erste und Titandioxid als zweite Schicht, ohne Kalzinierung nach der Silikaaufbringung und unter analogen Bedingungen wie bei den zwei Einzelfilmen zuvor. Jede Anreicherung erfolgte für 5 min in einem Probevolumen von 6 mL der jeweiligen Hg<sup>2+</sup> Konzentration und rühren mit 230 rpm. Die untersuchte Filmfläche betrug jeweils etwa 1,5 cm<sup>2</sup>. Teile dieser Abbildung wurden bereits in der Erstveröffentlichung<sup>7</sup> gezeigt.Modifizierte Abbildung, lizensiert unter CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>.

In Abbildung 90 sind die erhaltenen Geraden für die konzentrationsabhängige Kalibrierung der einzelnen Teststreifen ohne Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche zu sehen. Dafür wurden die jeweiligen Filme mittels Tauchbeschichtung auf das Siliziumsubstrat aufgebracht, gealtert und kalziniert. Anschließend wurden sie in angesäuertem Reinstwasser (0,5% HCl) mit zugesetztem Hg<sup>2+</sup> auf ihre Anreicherungseigenschaften untersucht. Eine Ansäuerung der Lösung ist wichtig, damit sich das Hg<sup>2+</sup>nicht in die Gefäßwände einlagert. Jeder Teststreifen wurde für 5 min in 6 mL Probenvolumen der jeweiligen Hg<sup>2+</sup> Konzentration und rühren bei 230 rpm behandelt und anschließend mittels AFS die angereicherte Quecksilberkonzentration, in Form von Hg<sup>0</sup> durch thermische Desorption, bestimmt. Jede Hg<sup>2+</sup> Konzentration wurde dabei von jedem Teststreifen in einer Dreifachbestimmung vermessen. Für alle drei Teststreifen sind die erhaltenen Signale sehr gering und entsprechen der Messungenauigkeit der Methode. Es ist keine nennenswerte Steigung der Geraden mit zunehmender Hg<sup>2+</sup> Konzentration im Anreicherungswasser zu erkennen. Weiter wurde in Kapitel 2.10.2 der

Silikateststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche auf sein Hg<sup>2+</sup> Anreicherungsverhalten untersucht.

## 2.10.2 Silikafilm

Nach der ausführlichen Materialcharakterisierung des Silikateststreifens mit den entsprechenden Goldnanopartikel in Kapitel 2.7.1 und der Vermessung der Leerprobe in Kapitel 2.10.1 konnte nun mit dem optimierten Teststreifen Anreicherungsversuche in Hg<sup>2+</sup> haltigen wässrigen Lösungen durchgeführt werden. Zunächst sollte überprüft werden, ob der hergestellt Teststreifen überhaupt Quecksilber aus einer wässrigen Probe anreichert und in welchem Bereich die Nachweisgrenze und somit die Verwendbarkeit liegt. Dazu wurde der Teststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche in 6 mL Probelösung mit unterschiedlichen Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen (0,5 ng·L<sup>-1</sup>, 1 ng·L<sup>-1</sup>, 2 ng·L<sup>-1</sup>, 3 ng·L<sup>-1</sup>, 4 ng·L<sup>-1</sup>, 5 ng·L<sup>-1</sup>, 7 ng·L<sup>-1</sup>, 9 ng·L<sup>-1</sup>, 11 ng·L<sup>-1</sup>, 13 ng·L<sup>-1</sup>) für 5 min unter Rühren bei 230 rpm behandelt und anschließend die angereicherte Quecksilbermenge mittels AFS bestimmt. Jede Messung erfolgte in einer Dreifachbestimmung. Die erhaltene Grafik ist in Abbildung 91 visualisiert.



Abbildung 91: Konzentrationsabhängige Anreicherung zur Ermittlung der Nachweisgrenze des, mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 %, hergestellten Silikateststreifens mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche in 6 mL Probelösung bei einer Anreicherungszeit von 5 min und unter Rühren bei 230 rpm. Mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>

In Abbildung 91 gibt die rote Linie den linearen Trend der Dreifachbestimmung der ermittelten Messergebnisse (als Kreuz dargestellt) an, die blauen Linien definieren den Vertrauensbereich der Messung und die grünen Linien stellen das Prognoseintervall dar. Der schwarze Strich gibt den LOD (limit of detection) mit einem Wert von 0,753 ng·L<sup>-1</sup> für einen Silikateststreifen mit einer Goldnanopartikelfläche von 1,5 cm<sup>2</sup> wieder. Wird nun der erhaltene LOD mit den vorliegenden Quecksilberbeschränkungen für Trinkwasser verglichen, so wird die hohe Sensitivität des Teststreifens deutlich. Demnach ist in der Literatur<sup>91,154–156</sup> für Trinkwasser eine maximale Quecksilbermenge von 1000 ng·L<sup>-1</sup> erlaubt. Laut WHO<sup>157</sup> liegt die Quecksilberkonzentration für Trinkwasser zwischen 5–100 ng·L<sup>-1</sup> mit einem Durchschnittswert von etwa 25 ng·L<sup>-1</sup>. Somit wäre ein entsprechend hergestellte Teststreifen mit einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>-1</sup> mehr als ausreichend, um Trinkwasserproben auf ihren Quecksilbergehalt zu untersuchen. In der Literatur<sup>83</sup> wird Flusswasser mit einer Gesamtquecksilberkonzentration von etwa 1,0–5,0 ng·L<sup>-1</sup> und Regen mit 5,0–90 ng·L<sup>-1</sup> beschrieben und liegen somit weit über dem ermittelten LOD des hergestellten Teststeifens und somit ebenfalls in seinem Nachweisbereich. Bei Seewasser (0,2–80 ng·L<sup>-1</sup>) und offenem Atlantik (0,2–3,24 ng·L<sup>-1</sup>) als auch Pazifik (0,03–1,38 ng·L<sup>-1</sup>) Gewässer könnte der Teststreifen in den unteren Konzentrationsbereichen keine zuverlässigen Ergebnisse liefern und würde somit an seine Anreicherungsgrenzen gebracht. Für die Höchstgrenzen und bereits weit darunter wäre der Silikateststreifen mit einer Goldpartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>-1</sup> allerdings noch weit über seinem LOD.<sup>83</sup> Da die hergestellten Silikateststreifen abhängig von der aufgedampften Goldfläche anreichern (vgl. Abbildung 100), wäre eine weitere Sensitivitätserhöhung durch Vergrößerung der Goldfläche möglich. Anschließend wurde die Hg<sup>2+</sup> Anreicherung konzentrationsabhängig vorgenommen, um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Bedampfungs- und Beschichtungschargen zu vergleichen. Dazu wurde der Teststreifen für 5 min in 6 mL Probevolumen mit unterschiedlichen Quecksilberkonzentrationen (5 ng·L<sup>-1</sup>, 15 ng·L<sup>-1</sup>, 20 ng·L<sup>-1</sup> und 25 ng·L<sup>-1</sup>) unter rühren bei 230 rpm angereichert. Die Ergebnisse der konzentrationsabhängigen Messung für den Silikateststreifen sind in Abbildung 92 aufgetragen.



Abbildung 92: Konzentrationsabhängige Anreicherung des hergestellten Silikateststreifens, hergestellt mittels Tauchbeschichtung und einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 %, mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche in 6 mL Probevolumen für 5 min unter Rühren bei 230 rpm. Dabei sind (A) und (B) aus der gleichen Bedampfungs- aber unterschiedlichen Beschichtungschargen und (C) aus unterschiedlichen Bedampfungs- und Beschichtungschargen. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* **9**, 35 (2018).<sup>7</sup>, CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>.

#### Hauptteil

Abbildung 92 (A) und (B) sind aus der gleichen Bedampfungs- aber unterschiedlichen Beschichtungschargen. Abbildung 92 (C) ist sowohl aus unterschiedlichen Bedampfungs- als auch Beschichtungschargen. Die Steigung aller drei Geraden ist sehr ähnlich und somit kann von einer sehr guten Reproduzierbarkeit des Teststreifens gesprochen werden, welche unabhängig von der Bedampfungs- und Beschichtungscharge ist. Dadurch würde eine einmalige Kalibrierung der hergestellten Silikateststreifen ausreichen, wodurch viel Arbeitszeit gespart werden könnte. Des Weiteren wurde der Einfluss auf die Entnetzung des aufgedampften Goldfilms vorgenommen. Dazu wurde ein Teststreifen hergestellt bei dem keine vorherige Entnetzung des Goldfilms, mittels thermischer Behandlung bei 270 °C für 2 h, vorgenommen wurde und ein regulärer mit entsprechender vorheriger Entnetzung. Beide Substrate wurden anschließend unter gleichen Bedingungen mit einer Silikaschicht versehen, gealtert und kalziniert. Daraufhin wurden mit beiden Teststreifen Anreicherungsuntersuchungen in einer Hg<sup>2+</sup> Lösung durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachfolgender Abbildung 93 dargestellt.



Abbildung 93: Gegenüberstellung der Anreicherungsergebnisse für 5 min in einem 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm von einem zuvor bei 270 °C für 2 h entnetzten (rot) und nicht entnetzten (blau) 6 nm dicken Goldfilm, aufgedampft auf ein Siliziumsubstrat vor der Tauchbeschichtung mit einem Silikasol mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 %. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>

In Abbildung 93 sind die konzentrationsabhängigen Anreicherungsergebnisse der Teststreifen mit der zuvor bei 270 °C und 2 h entnetzten (rot) und der zuvor nicht entnetzten (blau) Goldfläche von 1,5 cm<sup>2</sup> gegenübergestellt. Dafür wurde jeweils eine Dreifachbestimmung zu jeder Hg<sup>2+</sup> Konzentration (5 ng·L<sup>-1</sup>, 10 ng·L<sup>-1</sup>, 15 ng·L<sup>-1</sup>, 20 ng·L<sup>-1</sup> und 25 ng·L<sup>-1</sup>) in Lösung vorgenommen. Dabei reichert der zuvor entnetzte Teststreifen nicht signifikant mehr Quecksilber an im Vergleich zum zuvor nicht entnetzten Teststreifen, jedoch ist die relative Verfahrensstandradabweichung mit 8,41% deutlich geringer als beim zuvor nicht entnetzten Teststreifen mit 13,12%. Der Sensitivitätsunterschied muss damit im Aufbau der untersuchten Teststreifen liegen. Somit wurde sowohl für die zuvor entnetzten als auch für die zuvor nicht entnetzten Filme, welche sich unter der mesoporösen Silikaschicht befinden, mittels XRD Auswertung die entsprechende Goldkristallitgrößen berechnet. Dafür wurde der jeweilige Reflex bei etwa 38,1° mit Hilfe einer Gaussannäherung ausgewertet und somit unter anderem das entsprechende Reflexmaxima und die Halbwertsbreite bestimmt. Anschließend konnten die erhaltenen Ergebnisse in die Scherrer-Gleichung eingesetzt und die Goldkristallitgrößen berechnet werden. Die entsprechenden Diffraktogramme für den zuvor entnetzten Silikateststreifen wurden bereits in Kapitel 2.9.1.2 gezeigt und diskutiert, die Diffraktogramme für den zuvor nicht entnetzten Silikateststreifen sind in der nachfolgenden Abbildung 94 zuammengestellt.



Abbildung 94: Erhaltene Diffraktogramme eines Silikateststreifens ohne thermische Entnetzung nach dem Aufdampfen einer etwa 6 nm dicken Goldschicht und anschließendem Kalzinieren. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem *111* Goldreflex zuzuordnen, die x-Achsenverschiebung wurde für jede Auswertung darauf angepasst und die Intensität auf den Si-Reflex bei etwa 69° auf die höchste Intensität aller Messdurchgänge normiert.

In Abbildung 94 sind die erhaltenen Diffraktogramme des Silikateststreifens ohne vorherige Entnetzung dargestellt. Sowohl für den zuvor entnetzten als auch für den zuvor nicht entnetzten Silikateststreifen wurden sehr ähnliche Dabei werden für den Kristallitgrößen erhalten. zuvor entnetzten Silikateststreifen der Referenzmessung ohne Anwendungszyklen bei Goldkristallitgrößen von etwa 27 nm und nach 60 Anwendungszyklen von etwa 28 nm erhalten (vgl. Kapitel 2.9.1.2). Für die Silikateststreifen ohne vorherige Entnetzung wurden bei der Referenzmessung und nach 60 Anwendungszyklen Goldkristallitgrößen von jeweils etwa 26 nm und nach 23 Anwendungszyklen von etwa 27 nm erhalten. Damit sind keine signifikanten Unterschiede der Goldkristallitgrößen mit zunehmenden Anwendungszyklen zwischen dem zuvor entnetzten und dem zuvor nicht entnetzten Silikateststreifen zu erkennen. Die Entnetzung der zuvor nicht entnetzten Goldschicht muss somit während des Kalzinierverfahrens nach der Tauchbeschichtung stattfinden. Zur Verdeutlichung ist zunächst in der nachfolgenden Abbildung 95 der aufgedampfte Goldfilm auf dem Siliziumsubstrat ohne thermische Entnetzung und ohne stabilisierenden Silikafilm zu sehen.



Abbildung 95: Erhaltener Goldfilm nach der Aufdampfung einer etwa 6 nm dicken Goldschicht auf einem Siliziumsubstrat ohne thermische Entnetzung und ohne stabilisierenden Film als oberste Schicht. Untersucht am Helios Nanolab 600 mit 5 kV.

In Abbildung 95 ist der erhaltene Goldfilm nach Aufdampfen einer 6 nm dicken Goldschicht ohne thermische Entnetzung uns ohne stabilisierenden Silikafilm zu sehen. Dabei sind in Abbildung 95 (a)-(c) dichtgepackte Inselstrukturen und keine nennenswerten Goldnanopartikel zu erkennen. Wird nun nach dem Aufdampfen der Goldschicht ohne zusätzlichen Entnetzungsschritt ein Silikafilm mittels Tauchbeschichtung und anschließendem Kalzinieren aufgebracht, werden Goldnanopartikel generiert. Eine Zusammenstellung entsprechender REM Aufnahmen sind in Abbildung 96 dargestellt.

#### Hauptteil



Abbildung 96: Silikateststreifen ohne vorherige Entnetzung des aufgedampften etwa 6 nm dicken Goldfilms hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer Luftfeuchtigkeit von etwa 70% und anschließendem Kalzinieren. Die Aufnahmen wurden am Hitachi S-5200 and Helios Nanolab 600 mit 10 kV anfgenommen, dafür musste der Teststreifen in etwa 0,5 x 0,5 cm große Teststücke geschnitten werden.

In Abbildung 96 ist der Silikateststreifen ohne vorheriges Entnetzten der etwa 6 nm dicken Goldschicht aber nach dem Kalzinieren zu sehen. Für die Aufnahmen wurde der Teststreifen in etwa  $0,5 \times 0,5$  cm große Teststücke geschnitten und am REM untersucht. In Abbildung 96 (a) ist ein großflächiger Teil des Silikafilms mit nur wenig Unregelmäßigkeiten und damit einem relativ homogenen und Goldnanopartikel bedeckenden Film zu erkennen. In Abbildung 96 (b) + (c) und (e) + (f) sind die Bruchkannten zur Präparation der Probe für die REM Aufnahmen deutlich zu erkennen. Diese führt auch zu Beschädigungen der darüberliegenden Silikafilms, wie in Abbildung 96 (c) + (e) in Form von Rissen sichtbar wird. Weiter sind in Abbildung 96 (b) + (f) deutlich die Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche zu sehen. Zusätzlich ist in

Abbildung 96 (e) + (f) deutlich zu erkennen, dass sich der Silikafilm über den Goldnanopartikeln befindet und es kann sogar das Porensystem des Silikafilms erkannt werden. Somit entstehen die Goldnanopartikel des zuvor nicht entnetzten Silikateststreifens beim Kalziniervorgang zur Entfernung des Tensids. Dabei wird der Teststreifen nach der Tauchbeschichtung für 5 min auf 400 °C erhitzt mit einer Heizrampe von etwa 20 °C·min<sup>-1</sup>. Einen weiteren Einfluss auf die Goldnanopartikel kann die thermische Desorption des Quecksilbers beim Ausheizen bei der Untersuchung mittels AFS haben. Jedoch wurde von Zierhut et. al.<sup>158</sup> gezeigt, dass Hg<sup>2+</sup> auf einer glatten Goldoberfläche keine nennenswerte Adsorption zeigt im Vergleich zu einer nanostrukturierten Goldoberfläche. Somit müssen die für die Quecksilberanreicherung relevanten Goldnanopartikel bereites beim Kalziniern des Teststreifens entstanden sein. Trotz nahezu gleich großer Goldkristallite nach der Kalzinierung sind die Anreicherungssensitivitäten des zuvor entnetzten im Vergleich zu dem zuvor nicht entnetzten Teststreifen unterschiedlich. Somit sind dabei die unterschiedlichen Eigenschaften der Substratoberfläche während des Beschichtungsvorganges entscheidend. Daraus folgende mögliche Unterschiede in der Hg<sup>2+</sup> Zugänglichkeit zu den Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche. Denn die Benetzung der zwei Teststreifen mit dem hergestellten Sol verhält sich unterschiedlich. Zum einen werden bei dem bereits entnetzten Goldfilm die Goldnanopartikel von dem Sol umspült und bieten somit eine relativ große Interaktionsfläche. Während bei dem noch nicht entnetzten Film die Goldfläche kleiner ist, somit weniger Wechselwirkungsfläche mit dem Sol zur Verfügung steht und beim anschließendem Kalzinierschritt durch die Goldpartikelbildung eine Ablösung des Silikafilms von der Goldschicht begünstigt wird. Dies kann sich durch einen brüchigeren und instabileren Silikafilm bemerkbar machen, welcher leichter von Wasser unterlaufen werden und somit eine schnellere Ab- und Auflösung des Filmes stattfinden kann. Zudem ist die stabilisierende Wirkung des Silikafilms auf die Goldnanopartikel nicht optimal gegeben, da es bei der Entnetzung vermehrt zu Luftlöchern zwischen den beiden Filmen kommen kann, welche wie eine Art Polster um die Goldnanopartikel agieren und somit

147

die Anreicherung mit Quecksilber verringern können. Anschließend wurde für die entsprechenden Teststreifen die Sensitivität über 60 Anwendungszyklen untersucht. Dafür wurden sie pro Durchgang für 5 min in einer Hg<sup>2+</sup> haltigen Lösung mit einer Konzentration von 100 ng·L<sup>-1</sup> und einem Probevolumen von 6 mL unter Rühren bei 230 rpm behandelt. Daraufhin wurden die Teststreifen zur Untersuchung mittels AFS ausgeheizt, um das angereicherte Quecksilber wieder frei zu setzten. Danach konnten die Teststreifen für den nächsten Anwendungszyklus verwendet werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 97 zusammengefasst.



Abbildung 97: Gegenüberstellung der Quecksilberanreicherung des zuvor bei 270 °C für 2 h entnetzten (rot) und des zuvor nicht entnetzten (blau) 6 nm dicken auf ein Siliziumsubstrat aufgedampften Goldfilms. Mit anschließender Auftragung eines mesoporösen Silikafilm mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 %. Die Anreicherungen wurde jeweils für 5 min in einem 6 mL Probevolumen und rühren bei 230 rpm mit einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 20 ng·L<sup>-1</sup> durchgeführt. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>

In Abbildung 97 werden die Sollwerte unter Berücksichtigung der jeweiligen Steigung und des Achsenabschnittes der erhaltenen Kalibriergeraden berechnet. Die gestrichelten Linien ergeben sich aus der Verrechnung des Mittelwertes und der doppelten Verfahrensstandardabweichung, welche aus den jeweiligen Kalibrierungen wurde. entnommen Die relative Verfahrensstandardabweichung entspricht für den zuvor entnetzten Teststreifen 8,41% und für den zuvor nicht entnetzten Teststreifen 13,12%. Somit ergibt sich für den zuvor nicht entnetzten Film ein Sollwert von etwa

16,8 pg, dies entspricht bei einer Anreichungsfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> einer Anreicherung von 11,2 pg·cm<sup>-2</sup>. Für den zuvor entnetzten Teststreifen wird eine Anreicherung von etwa 21,6 pg Quecksilber und somit etwa 14,4 pg cm<sup>-2</sup> erreicht. Dabei ergibt sich für ersteren ein unteres Limit von 12,4 pg (8,3 pg·cm<sup>-</sup> <sup>2</sup>) und ein oberes Limit von etwa 21,3 pg (14,2 pg·cm<sup>-2</sup>) und für zweiteren Film 17,9 pg  $(11,9 \text{ pg} \cdot \text{cm}^{-2})$  als unteres und 25,2 pg  $(16,8 \text{ pg} \cdot \text{cm}^{-2})$  als oberes Limit. Somit ist eine höhere Sensitivität des Teststreifens mit zuvor entnetzter Goldschicht unter dem Silikafilm (21,6 pg) als ohne vorherige Entnetzung (16,8 pg) zu erkennen. Zudem kann für den zuvor nicht entnetzten Film im Vergleich zu dem zuvor entnetzten Film eine relativ frühe Abnahme der Hg<sup>2+</sup> Anreicherungsmenge beobachtet werden. Der zuvor entnetzte Film ist bis zu 60 Anwendungszyklen weitestgehend stabil, wohingegen der zuvor nicht entnetzte Film bereits ab etwa 30 Anwendungszyklen einen klar abnehmenden Trend und ab etwa 50 Anwendungszyklen eine deutliche Abnahme der aufgenommenen Quecksilbermenge aufweist. In weiteren Tests konnte die Stabilität der zuvor entnetzten Teststreifen von etwa 60 Anwendungszyklen, bevor es zu signifikanten Anreicherungseinbüßen kam (vgl. 2.10.4), bestätigt werden. Zusammenfassend ist der Umweg der Entnetzung vor der Tauchbeschichtung lohnenswert, da sowohl die Anzahl der Anwendungsdurchgänge als auch die Hg<sup>2+</sup> Anreicherungsmenge erhöht werden. Als nächstes wurde die Anreicherung abhängig von der Goldfläche untersucht. Dazu wurden die Substrate mit unterschiedlich großen Goldflächen bedampft und weiter analog vorgegangen wie bei den bisherigen Teststreifen. Anschließend wurden die hergestellten Teststreifen auf konzentrationsabhängige Hg<sup>2+</sup> Anreicherungen untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 98 zusammengefasst.





Abbildung 98: Konzentrationsabhängige Messungen mit  $Hg^{2+}$  Konzentrationen zwischen  $5 \text{ ng} \cdot L^{-1}$  und 25 ng  $\cdot L^{-1}$  mit einer Anreicherungszeit von jeweils 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren mit 230 rpm der Teststreifen mit Goldnanopartikeln auf dem Siliziumsubstrat und einem deckenden mesoporösen Silikafilm. Dabei wurden die Teststreifen mit 6 nm dicken Goldflächen zwischen 0 mm<sup>2</sup> und 170 mm<sup>2</sup> bedampft und anschließend für 2 h bei 270 °C behandelt und mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm ·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit dem Silikasol beschichtet und für 5 min bei 400 °C kalziniert. Dabei entsprechen die Goldnanopartikelfläche für (A) 150 mm<sup>2</sup>, (B) 115 mm<sup>2</sup>, (C) 90 mm<sup>2</sup>, (D) 75 mm<sup>2</sup>, (E) 35 mm<sup>2</sup> und für (F) 0 mm<sup>2</sup>. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>

Für die in Abbildung 98 erhaltenen Geraden wurden  $Hg^{2+}$  Konzentrationen zwischen 5 ng·L<sup>-1</sup> und 25 ng·L<sup>-1</sup> und entnetzte Goldflächen zwischen 0 mm<sup>2</sup> und 170 mm<sup>2</sup> untersucht. Dabei ist mit steigender Goldfläche eine größere Geradensteigung zu erkennen. Die entsprechende Normierung auf die jeweilige Goldflächen des Teststreifens ist in Abbildung 99 zusammengefasst.



Abbildung 99: Konzentrationsabhängige Hg<sup>2+</sup> Anreicherung, dargestellt mit der jeweiligen Goldflächennormierung. mit einer Anreicherungszeit von jeweils 5 min in 6 mL Probevolumen und rühren mit 230 rpm der Teststreifen mit Goldnanopartikeln auf dem Siliziumsubstrat und einem deckenden mesoporösen Silikafilm. Dabei wurden die Teststreifen mit 6 nm dicken Goldflächen zwischen 0 mm<sup>2</sup> und 170 mm<sup>2</sup> bedampft und anschließend für 2 h bei 270 °C behandelt und mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit dem Silikasol beschichtet und für 5 min bei 400 °C kalziniert. Dabei entsprechen die Goldnanopartikelfläche für (A) 150 mm<sup>2</sup>, (B) 115 mm<sup>2</sup>, (C) 90 mm<sup>2</sup>, (D) 75 mm<sup>2</sup> und für (E) 35 mm<sup>2</sup>. Die Normierung auf die Goldfläche (F) mit 0 mm<sup>2</sup> wurde hier nicht vorgenommen. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>

In Abbildung 99 sind die goldflächennormierten Geraden nach der konzentrationsabhängigen Hg<sup>2+</sup> Anreicherung zu sehen. Dabei sind für alle erhaltenen Geradengleichungen ähnliche Steigungen und Geradenverläufe zu erkennen. Die Unterschiede können hauptsächlich durch die relativ ungenaue Methode der Goldflächenbestimmung mittels Ausmessen einhergehen. Somit kann von einem linearen Zusammenhang zwischen der zur Verfügung stehenden Goldnanopartikelfläche und der Hg<sup>2+</sup> Anreicherungsmenge ausgegangen werden. Damit bietet die Variation der Goldnanopartikelfläche auf dem Substrat die Möglichkeit unterschiedlich sensitive Teststreifen zu generieren und somit für den jeweiligen Bedarf anzupassen. Weiter wurde eine Zusammenfassung der goldflächenabhängigen Geradensteigungen, erhalten aus Abbildung 98, zusammengestellt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 100 dargestellt.



Abbildung 100: Auftragung der erhaltenen Geradensteigungen aus den Hg<sup>2+</sup> konzentrationsabhängigen Messungen für die aufgedampften Goldflächen zwischen 0 mm<sup>2</sup> und 170 mm<sup>2</sup> und anschließender Generierung von Goldnanopartikeln mittels thermischer Behandlung bei 270 °C für 2 h und Aufbringung einer mesoporösen Silikaschicht mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und Kalzinierung für 5 min bei 400 °C. Erstveröffentlichung in Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* **9**, 35 (2018).<sup>7</sup> Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* **9**, 35 (2018).<sup>7</sup>, CC BY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

In Abbildung 100 sind die Steigungen der erhaltenen Geradengleichungen in Abhängigkeit der bedampften Goldflächen zu sehen. Dabei ist ein linearer Trend der daraus erhalten Gerade zu erkennen. Somit führt eine Verdoppelung der anreicherungsaktiven Goldfläche zu einer Verdoppelung der angereicherten Quecksilbermenge. Damit lässt sich der Teststreifen für die jeweils benötigte Hg<sup>2+</sup> Anreicherungsmenge leicht anpassen. Zusätzlich wurde die zeitabhängige Anreicherung des hergestellten Teststreifens untersucht. Dafür wurde der Teststreifen in einem Probevolumen von 6 mL mit einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 100 ng·L<sup>-1</sup> unter Rühren bei 230 rpm angereichert. Die erhaltenen zeitabhängigen Ergebnisse sind in Abbildung 101 dargestellt.



Abbildung 101: Zeitabhängige Anreicherung des Silikateststreifens in 6 mL Hg<sup>2+</sup> (100 ng·L<sup>-1</sup>) haltigem Reinstwasser unter Rühren bei 230 rpm eines, mit einer 6 nm dicken 1,5 cm<sup>2</sup> aufgedampften Goldfläche und anschließender Behandlung bei 270 °C für 2 h und Beschichtung mit einem mesoporösen Silikafilm mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und anschließender Kalzinierung für 5 min bei 400 °C, hergestellten Teststreifens. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>

In Abbildung 101 sind die zeitabhängigen Anreicherungsergebnisse für den Silikateststreifen mit Goldnanopartikeln dargestellt. Dabei ist ein linearer Anstieg in den ersten 240 s zu erkennen, anschließend stellt sich ein Plateau ein und die angereicherte Quecksilbermenge beläuft sich auf etwa 130 pg·cm<sup>-2</sup>. Durch Verwendung des Teststreifens in Hg<sup>2+</sup> haltigem Wasser, kann es auf Grund von Kapillareffekten zu einer Befüllung des mesoporösen Porensystems kommen. Weiter können durch die Anreicherung von Hg<sup>2+</sup>, aus dem in den Poren befindlichem Wasser an die Goldnanopartikel des Teststreifens, Konzentrationsunterschiede entstehen. Dieser Zusammenhang würde für eine konzentrationsbedingte Kapillarkonvektion sprechen, welche in der Literatur<sup>159</sup> beschrieben wird und unter anderem bei flüssig-flüssig Extraktionen mit lokalen Konzentrationsunterschieden ihr Gültigkeit findet. Mit zunehmender Anreicherungszeit wird eine Art Sättigungseffekt der Goldnanopartikel und damit das Plateau der Kurve erhalten. Ein weiterer Ansatz ergibt sich durch die Auftragung der zweiten Wurzel der Zeit des linearen Bereichs Abbildung 101. Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 102 dargestellt.



Abbildung 102: Zeitabhängige Anreicherung des Silikateststreifens in 6 mL Hg<sup>2+</sup> (100 ng·L<sup>-1</sup>) haltigem Reinstwasser unter Rühren bei 230 rpm eines, mit einer 6 nm dicken 1,5 cm<sup>2</sup> aufgedampften Goldfläche und anschließender Behandlung bei 270 °C für 2 h und Beschichtung mit einem mesoporösen Silikafilm mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und anschließender Kalzinierung für 5 min bei 400 °C, hergestellten Teststreifens. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* **9**, 35 (2018).<sup>7</sup>, CC BY 4.0, <u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>.

In Abbildung 102 ist die zweite Wurzel der Zeit aufgetragen, woraus sich ein linearer Verlauf im Anreicherungsbereich zwischen 3,16 s $^{1/2}$  und 15,81 s $^{1/2}$  bzw. zwischen 10 s und 250 s ergibt. Ein linearer Verlauf bei der Auftragung der zweiten Wurzel über die Zeit spricht für eine diffusionsabhängige entspricht der Literatur<sup>160</sup>. Anreicherung. Dies da bei lonen die Aktivierungsenergie zum Reaktionsablauf sehr klein und somit die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit diffusionskontrolliert ist. Somit wäre es denkbar, dass die Einlagerung von Quecksilber in die Goldnanopartikel diffusionskontrolliert ist. Die Abweichung der Trendlinie vom Ursprung könnte zum einen durch Abweichungen der Realdaten wie Hintergrundschwankungen herrühren aber auch ein Indiz dafür sein, dass der zuvor beschriebene Erklärungsansatz zur konzentrationsbedingten Kapillarkonvektion der passender ist. Da die Anreicherung unter Rühren der Probelösung stattfindet, wird der Haupteinfluss somit sehr wahrscheinlich der der konzentrationsbedingten Kapillarkonvektion sein. Bestärk wird diese Annahme durch die gezeigten Ergebnisse in Kapitel 2.9.1.3. Zuletzt wurde der Teststreifen an einem zertifiziertem Referenzmaterial getestet. Dafür wurde ORMS-5, eine Flusswasserreferenz mit zugesetztem anorganischem Quecksilber eines zertifizierten Gehalts von 26,2 pg $\cdot$ g $\cdot$ 1 ± 1,3 pg $\cdot$ g $\cdot$ 1 Quecksilber (vgl. Literatur<sup>7</sup>), Hierfür wurden zwei Silikateststreifen vermessen. mit einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> in einer Doppelbestimmung mit jeweils vier Anreicherungen untersucht. Die Anreicherung erfolgte für 5 min in 6 mL. Auf einem Probevolumen von diese Weise konnten 24,1 ng $\cdot$ L<sup>-1</sup> ± 2,6 ng $\cdot$ L<sup>-1</sup> Quecksilberkonzentrationen und von 24,1 ng·L<sup>-1</sup> ± 2,5 ng·L<sup>-1</sup> bestimmt werden. Somit sind die erhaltenen Messwerte in sehr guter Übereinstimmung mit dem zertifizierten Referenzmaterial ORMS-5 mit einer Quecksilberkonzentration von 26,2 ng·L<sup>-1</sup> ± 1,3 ng·L<sup>-1</sup>. Damit konnte die Vermessung einer zertifizierten Realwasserprobe im Ultraspurenbereich verlässlich und reproduzierbar durchgeführt werden. Im folgenden Kapitel 2.10.3 werden als nächstes die hergestellten Titandioxidfilme und deren Anreicherungsverhalten genauer untersucht.

#### 2.10.3 Titandioxidfilm

Nach dem die Silikateststreifen in Kapitel 2.10.2 sehr gute Anreicherungsergebnisse mit einem niedrigen LOD und einer hohen Sensitivität zeigten, wurden die Titandioxidteststreifen auf ihre Anreicherung mit Hg<sup>2+</sup> untersucht. Dafür wurden konzentrationsabhängige Anreicherungsversuche für die Titandioxid-teststreifen vorgenommen. Dabei wurde eine Dreifachbestimmung in je einer  $5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $15 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  und 25 ng·L<sup>-1</sup> Hg<sup>2+</sup> in Reinstwasser mit 0,5% HCl Lösung durchgeführt. Zu den Titandioxidteststreifen mit einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> wurden als Vergleichswert die Silikateststreifen mit analoger Goldnanopartikelfläche aufgetragen. Zusätzlich wurde ein Titandioxidteststreifen mit einer Goldnanopartikelfläche von ebenfalls etwa 1,5 cm<sup>2</sup> bei 250 °C für 1 h mit Ozon behandelt, um evtl. vorhandene organische und Tensidreste auf der Filmoberfläche zu entfernen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 103 zusammengefasst.

155



Abbildung 103: Konzentrationsabhängige Anreicherung für die Silika (blau)-, Titandioxid (grün)-, und Titandioxidteststreifen mit 1 h O<sub>3</sub> Behandlung (rot) mit jeweils einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> auf der Substratoberfläche. Der Silikafilm wurde mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm ·s-1 und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % hergestellt und die Titandioxidfilme mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei 50 %. Die Ozonbehandlung erfolgte bei 250 °C für 1h und einem Sauerstofffluss von 12,5 L·h<sup>-1</sup>. Die entsprechenden Filmdicken der untersuchten Teststreifen betrugen für den Silikafilm etwa 100 nm und für den Titandioxidfilm etwa 90 nm. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic matter-containing freshwaters. Nanomaterials 11, Abbildung, 1-15 (2021).139 Modifizierte lizensiert unter CC ΒY 4.0. https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

In Abbildung 103 sind die Ergebnisse der konzentrationsabhängigen Anreicherungsuntersuchung dargestellt. Dabei ist in blau der Silikateststreifen mit einer Filmdicke von etwa 100 nm dargestellt. In grün sind die Ergebnisse für den Titandioxidteststreifen und in rot die für den 1 h bei 250 °C mit einem O<sub>3</sub> Fluss von 12,5 L·h<sup>-1</sup> behandelten Titandioxidteststreifen dargestellt. Zwischen dem Silika- und den beiden Titandioxidteststreifen sind deutliche Unterschiede in der angereicherten Quecksilbermenge erkennbar. Zwischen dem mit und ohne O<sub>3</sub> behandelten Titandioxidteststreifen hingegen ist kein signifikanter Unterschied zu sehen. Damit führen die Titandioxidfilme zu besseren Anreicherungsergebnissen als die Silikafilme und eine weitere Behandlung mit Ozon führt nicht zu noch besseren Anreicherungsergebnissen. Somit sind keine organischen Verunreinigungen oder porenblockierende Tensidreste im

Porensystem und der Oberfläche des Films zu erwarten. Denn eine Behandlung mit Ozon bei gleichzeitiger Wärmezufuhr würde zu einer Oxidation der organischen Komponenten und somit zu ihrer Beseitigung mittels Verbrennung führen. Ein Grund der höheren Anreicherungsergebnisse bei den Titandioxidfilme könnte die Reduktion des in der Lösung befindlichen Hg<sup>2+</sup> zu Hg<sup>0</sup> an der Filmoberfläche sein. Dies könnte durch generierte Elektronen-Loch-Paare des Titandioxids ermöglicht werden. Dabei wandern die Elektronen an die Oberfläche des Materials und stehen für weitere Reaktionen zur Verfügung.<sup>161</sup> Hierbei wird in der Spannungsreihe für das Redoxpaar Hg<sup>2+</sup> / Hg<sup>0</sup> das Standardpotential E<sup>0</sup> mit etwa + 0,85 V angegeben. Somit ist die Affinität der Elektronenaufnahme des Hg<sup>2+</sup> sehr hoch und eine potenzielle Reduktion zu Hg<sup>0</sup> begünstigt. Der Halbleiter Titandioxid weist eine Bandlücke von etwa 3,0 eV auf, wodurch für eine Aktivierung der Filme energiereiche Wellenlängen von unter 400 nm notwendig sind.<sup>73</sup> Genauer wird in der Literatur für die Titandioxidmodifikation Anatas eine Bandlücke von etwa 3,2 eV bei Raumtemperatur beschrieben.<sup>72,162,163</sup> Für die Modifikation Rutil liegt die Bandlücke mit 3,0 eV etwas niedriger als bei Anatas.<sup>162,163</sup> Da der untersuchte Teststreifen ohne zusätzliche Energiequelle wie einer UV-Lampe angereichert wurde, sollten die soeben beschriebenen Effekte der Elektronen-Loch-Paar Bildung, wenn vorhanden, relativ gering sein. Zusätzlich sollten jedoch die unterschiedlichen strukturellen Aufbauten des Silika und Titandioxidteststreifens berücksichtigt werden. Der Silikafilm hat ein geordnetes Porensystem, wie es im Kleinwinkeldiffraktogramm (vgl. 2.7.1) deutlich wird und eine Filmdicke von etwa 100 nm. Der Titandioxidfilm hingegen weist keine signifikanten Reflexe im Kleinwinkelbereich auf (vgl. 2.7.2) und hat eine Filmdicke von etwa 90 nm. Diese strukturellen Unterschiede der beiden Filme können somit zu unterschiedlichen Anreicherungsverhalten führen.

## 2.10.4 Silika-Titandioxidfilm

Nachdem in den vorherigen Kapitel 2.10.2 und Kapitel 2.10.3 die Quecksilberanreicherung des Silika- und Titandioxidteststreifens untersucht

Hauptteil

wurden, wird in diesem Kapitel 2.10.4 auf die Anreicherung des Silika-Titandioxidteststreifens eingegangen, um weitere Erkenntnisse zur Anreicherung der Teststreifen zu erhalten. Um die konzentrationsabhängige Anreicherungssensitivität der drei hergestellten Teststreifen direkt miteinander vergleichen zu können wurden die jeweiligen Ergebnisse mit ihren entsprechenden Leerproben in Abbildung 104 gegenübergestellt.



Abbildung 104: Anreicherungssensitivität der hergestellten Teststreifen im direkten Vergleich nach der konzentrationsabhängigen Anreicherung in einer jeweils Dreifachmessung. Jede Anreicherung erfolgte für 5 min in einem Probevolumen von 6 mL der jeweiligen Hg<sup>2+</sup> Konzentration mit rühren bei 230 rpm. Die Teststreifen für die *blank* Messungen haben den jeweiligen Film auf der Substratoberfläche aber keine Goldnanopartikel. Die anderen Teststreifen haben eine etwa 1,5 cm<sup>2</sup> große Goldnanopartikelfläche auf der Substratoberfläche und den jeweiligen Film als Deckschicht. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>

In Abbildung 104 sind die konzentrationsabhängigen Messungen für die drei hergestellten Teststreifen dargestellt. Dafür wurde für jede untersuchte Hg<sup>2+</sup> Konzentration (5 ng·L<sup>-1</sup>, 10 ng·L<sup>-1</sup>, 15 ng·L<sup>-1</sup>, 20 ng·L<sup>-1</sup> und 25 ng·L<sup>-1</sup>) jeweils eine Dreifachbestimmungen mit jedem Teststreifen durchgeführt. Zusätzlich wurden als Referenz auf die gleiche Weise die entsprechenden Teststreifen ohne Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche vermessen und als *Blank* bezeichnet. Dabei ist in Abbildung 104 für die drei Teststreifentypen ohne Goldnanopartikel keine nennenswerte Anreicherung von Quecksilber zu erkennen. Somit reichern die jeweiligen Filme kein Quecksilber an und die gesamte Quecksilbermenge wird von den Goldnanopartikel mittels

Amalgamierung angereichert. Bei den goldhaltigen Teststreifen ist für die Silika-Titandioxidteststreifen die höchste Quecksilberanreicherung zu erkennen. Es könnte erwartet werden, dass mit zunehmender Filmdicke die Menge an angereichertem Quecksilber da die Diffusion abnimmt, zu den Goldnanopartikeln erschwert ist. Die Silika-Titandioxidfilme mit einer Dicke von etwa 190 nm sind die dicksten der drei Filmtypen und zeigen jedoch die höchste Anreicherung an Quecksilber. Ein entscheidender Grund hierfür können die Strukturunterschiede der hergestellten Filme sein. Bei den Silika-Titandioxidfilm wird zunächst der Silikafilm auf das Substrat mit Goldnanopartikel darauf aufgebracht. Nach 0,5 h Alterung wurde anschließend darüber der Titandioxidfilm mittels Tauchbeschichtung generiert. In dieser Zeit und der darauffolgenden mehrtägigen thermischen Behandlung kommt es zu weiteren Kondensationsreaktionen. Dabei sind Kondensationen im jeweiligen Silika oder Titandioxidfilm aber auch zwischen den beiden Filmen realistisch. Zudem kann für die Silikateststreifen mit Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche mit zunehmenden Anreicherungszyklen (vgl. 2.9.1) eine beobachtet werden fortschreitende Kondensation bis das System durchkondensiert und keine weiter Änderung messbar ist.

# 3 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei portable Quecksilberteststreifen basierend auf einem chemisch und thermisch stabilen Substrat mit Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche und unterschiedlichen mesoporösen Filmen als stabilisierende Schicht vorgestellt und charakterisiert. Dafür wurde zunächst eine 6nm dicke Goldschicht auf das Substrat aufgedampft und durch thermischer Behandlung Goldnanopartikel generiert. Anschließend wurde eine mesoporöse Schicht mittels Tauchbeschichtung zur Stabilisierung der Goldnanopartikel aufgebracht. Dafür wurden Silika und Titandioxid als Materialien verwendet. Die Silikateststreifen wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und anschließender Kalzinierung bei 400 °C für 5 min mit einer Aufheizrampe von etwa 20 °C·min<sup>-1</sup> hergestellt. Der hergestellte Teststreifen zeigte einen Silikafilm mit kubischen la3d und Im3m sowie 2D hexagonalen Anteilen. Dabei hat er eine Dicke von etwa 100 nm, einen LOD von 0,753 ng·L<sup>-1</sup> bei einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1.5 cm<sup>2</sup> und eine Anreicherungsstabilität von etwa 60 Anwendungszyklen. Als Erweiterung der Silikateststreifen titandioxidbasierte Teststreifen wurden mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem Altern bei 50 % für 2 d hergestellt. Daraufhin wurde der Teststreifen für jeweils 24 h bei 60 °C, 100 °C und 130 °C behandelt und anschließend für 4 h bei 400 °C kalziniert. Auf diese Weise wurde ein Teststreifen mit mesoporösem Titandioxidfilm ohne erkennbare Fernordnung aber mit einer Anatasmodifikation und einer Filmdicke von etwa 90 nm erhalten. Die hergestellten Teststreifen waren bis über 60 Anwendungszyklen stabil und reicherten etwa 20 pg·cm<sup>-2</sup> Hg<sup>2+</sup> in einem Probevolumen von 6 mL bei einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 15 ng·L<sup>-1</sup> bei einer Anreicherungszeit von 5 min unter Rühren bei 230 rpm an. Zudem sind die Titandioxidteststreifen UV-aktivierbar. Durch Bestrahlung der Teststreifens mit UV-Licht einer Wellenlänge von  $\lambda$  = 254 nm und  $\lambda$  = 366 nm kam es zu einer starken Kontaktwinkelabnahme. Durch diese Aktivierung konnten zuvor adsorbierte Proteine von der Oberfläche dieser Teststreifen entfernt werden. Zuletzt wurde ein Teststreifen mit einer Silika- als auch Titandioxidschicht hergestellt. Dafür wurde auf das Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikeln zunächst ein Silikafilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und anschließend ein Titandioxidfilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % mittels Tauchbeschichtung aufgebracht. Daraufhin wurde der Teststreifen für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % gealtert und anschließend jeweils für 24 h bei 60 °C, 100 °C und 130 °C thermisch behandelt und zuletzt für 4 h bei 400 °C kalziniert. Auf diese Weise konnte ein Film mit einer Filmdicke von etwa 190 nm und einer Anreicherungsstabilität von über 60 Anwendungszyklen erhalten werden. Aus den Kalibriergeraden konnte für diese Teststreifen die höchste Sensitivität der untersuchten Teststreifen erhalten werden und sie zeigten wie die Titandioxidteststreifen eine selbstreinigende Oberflächeneigenschaft nach der Aktivierung mit UV-Licht. Von den drei beschriebenen stellt somit der Titandioxidteststreifen mit seiner hohen und über viele Anreicherungszyklen stabilen Anreicherungssensitivität, der aktivierbaren Oberfläche und seiner hohen Stabilität in wässriger Umgebung den vielversprechendsten Teststreifen dar.

# 4 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel 4 werden die für diese Arbeit relevanten und verwendeten experimentellen Bestandteile, Mengenangaben, Parameter und Synthesevorschriften genauer beschrieben. Zunächst soll im nachfolgenden Kapitel 4.1 auf die Vorbereitung der verwendeten Siliziumsubstrate eingegangen werden.

# 4.1 Substratvorbereitung

Als Substrat wurden Siliziumwafer ausgewählt, da diese eine hohe chemische und thermische Stabilität aufweisen. Da die Leitfähigkeit und ähnliche physikalische Eigenschaften für die Versuche in dieser Arbeit von keiner entscheidenden Relevanz waren, wurden die günstigsten Si-Wafer P/Bor<100> ausgewählt. Diese sind mit Hilfe von Bor p-dotiert und in der 100 Ebene zugeschnitten. Die Größe der Wafer wurde auf 4 Zoll (etwa 10 cm) gewählt, da dies die maximal mögliche Größe zum zusägen an den vorhandenen Geräten ist. Dafür wurden die Substrate auf einer Klebefolie fixiert und auf eine Größe von 4 cm x 0,5 cm zugesägt. Anschließend wurden die gesäten Substrate mit Aceton in einem Ultraschallbad für 15 min, einzeln verpackt in je einem 5 mL Behälter, von den Säge- und Kleberresten befreit und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Bevor die Substrate bedampft wurden, wurden sie im Reinraum weiter gereinigt. Dafür wurden sie in einem warmen Acetonbad und anschließend in einem Isopropanolbad und zuletzt und einem Bad aus hochreinem Wasser behandelt. Anschließend wurden die gereinigten Substrate mit hochreinem Stickstoff getrocknet und in eine angefertigte Aufdampflehre (vgl. 7.8) eingebaut und mit einer etwa 6 nm dicken Goldschicht bedampft. Zur Herstellung der Goldnanopartikel aus der homogen aufgedampften Goldschicht, wurden die bedampften Substrate auf einer Heizplatte für 2 h bei 270 °C behandelt. Diese Substrate wurden anschließend unter anderem für die Tauchbeschichtung mit dem Silika- bzw. Titansol verwendet.

# 4.2 Silikafilme

Da die vorbebreiteten Substrate mittels Tauchbeschichtung mit einem mesoporösen stabilisierenden Film überzogen werden sollten, war als nächstes die Wahl der entsprechenden Sole und deren Herstellung von großer Wichtigkeit.

# 4.2.1 Synthese des Sols

Bei der Herstellung des verwendeten Silikasols wurde eine Synthesevorschrift von der Arbeitsgruppe um Faustini *et al.*<sup>44</sup> verwendet. Für jeden Beschichtungsansatz wurde ein frisches Sol hergestellt. Dafür wurden 36,5 mL Ethanol<sub>(abs.)</sub> in einen 100 mL Rundkolben vorgelegt, 1,40 mL demin. Wasser und 37,6 µL 2M HCl zugegeben. Unter Rühren (350 rpm) wurden 3,46 mL TEOS und anschließend 1,17 g Pluronic<sup>®</sup> F-127 zugegeben. Das Gemisch wurde für 24 h bei RT unter Lösung des Tensids bei 350 rpm gerührt.

# 4.2.2 Tauchbeschichtung

Zur Beschichtung der in Kapitel 4.1 hergestellten goldnanopartikulären Substrate. wurde das an den Eintauchbeschichter gekoppelte Feuchtigkeitsregulationssystem auf eine Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % eingestellt. Dafür wurde unter anderem das Wasserbad, in dem sich der mit Wasser gefüllte Kolben zur Generierung feuchter Luft befand, auf 50 °C erhitzt und die Verhältnisse zwischen trockener und feuchter Luftzufuhr eingestellt. Solange sich die Luftfeuchtigkeit einpendelte wurde die Teflonkammer mit einem Fassungsvolumen von etwa 17 mL in den Eintauchbeschichter eingesetzt und die zu beschichtenden Substrate eingespannt. Nach eingestellter Luftfeuchtigkeit wurde die Kammer mit dem Sol befüllt und der Eintauchbeschichter erneute mit der eingestellten Luftfeuchtigkeit geflutet. Anschließende wurde das nach der Synthesevorschrift in Kapitel 4.2.1 hergestellte Silikasol mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> auf das Substrat aufgebracht. Dabei wurde während des Beschichtungsvorganges die Luftzufuhr gestoppt und eine Minute nach dem die Substrate aus dem Sol heraus waren wieder gestartet und die Substrate bei der zuvor eingestellten
Luftfeuchtigkeit für eine halbe Stunde getrocknet. Anschließend wurden die beschichteten Substrate in einem Ofen für 5 min bei 400 °C mit einer Aufheizrampe von etwa 20 °C·min<sup>-1</sup> kalziniert.

## 4.3 Titandioxidfilme

Als nächstes wurden dünne mesoporöse Filme auf Titanbasis mittels Tauchbeschichtung hergestellt. Auf Grund ihrer vielseitigen Materialeigenschaften stellen sie eine interessante Alternative und eine Weiterentwicklung zu den Silikafilmen dar. Die Vorschrift zur Herstellung des verwendeten Sols sowie die anschließende Tauchbeschichtung und thermale Behandlung entsprechen einer abgewandelten Form von Crepaldi *et al.*.<sup>46</sup> Die Synthes des dafür benötigten Sols wird in Kapitel 4.3.1 beschrieben.

#### 4.3.1 Synthese des Sols

Zur Herstellung des Sols für die Titandioxidfilme wurden in einem 100 mL Rundkolben 37 mL Ethanol<sub>(abs.)</sub> und 1,06 g Pluronic<sup>®</sup> F-127 vorgelegt. Dem Gemisch wurde bei RT unter Rühren mit 500 rpm 1,75 mL Titantetrachlorid und anschließend 2,84 mL demin. Wasser zugegeben. Der Ansatz wurde für weitere 24 h bei RT und Rühren mit 500 rpm gealtert.

#### 4.3.2 Tauchbeschichtung

Für den Beschichtungsvorgang wurde zunächst das an den Eintauchbeschichter gekoppelte Feuchtigkeitsregulationssystem auf eine relative Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % eingestellt. Dafür wurde unter anderem das Wasserbad, in dem sich der mit Wasser gefüllte Kolben zur Generierung feuchter Luft befand, auf 50 °C erhitzt und die Verhältnisse zwischen trockener und feuchter Luftzufuhr eingestellt. Anschließend wurde die Teflonkammer in den Eintauchbeschichter eingesetzt und die Substrate in das System eingespannt. Nach eingestellter Luftfeuchtigkeit wurde die Kammer mit dem Sol befüllt und der Eintauchbeschichter erneute mit der eingestellten relativen Luftfeuchtigkeit geflutet. Daraufhin wurden die Substrate in das Sol getaucht und mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> gleichmäßig aus dem Sol gezogen. Während des Eintauchvorganges wurde die Luftzufuhr gestoppt. Nach dem die Substrate aus dem Sol waren, wurde 1 min gewartet und anschließend die Luftzufuhr mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % wieder gestartet. Die Substrate wurden einige Minuten bei der eingestellten relativen Luftfeuchtigkeit trocknen gelassen und anschließend in einen Standschlenkkolben (vgl. Kapitel 7.10), welcher mit synthetischer Luft einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % geflutet wurde, überführt und für 2 d gealtert.

## 4.3.3 Thermische Behandlung

Nach dem Altern der Filme wurden diese bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt. Zunächst wurden sie mit einer Heizrampe von 1 °C·min<sup>-1</sup> auf 60 °C erhitzt und für 24 h behandelt. Anschließend wurde mit der gleichen Heizrampe auf 100 °C geheizt und die Temperatur für 24 h gehalten. Danach wurde ebenfalls mit einer Heizrampe von etwa 1 °C·min<sup>-1</sup> eine Temperatur von 130 °C eingestellt und für 24 h gehalten. Zuletzt wurden die Filme kalziniert, um die Poren zu öffnen und die organischen Bestandteile zu entfernen. Dafür wurde, ausgehend von 130 °C, mit einer Heizrampe von 1 °C·min<sup>-1</sup> auf 400 °C geheizt und die Temperatur für 4 h gehalten.

## 4.4 Silika-Titandioxidfilm

Für die Herstellung der Silika-Titandioxidfilme wurden zunächst ein Silika-Sol, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, hergestellt. Anschließend wurden die Substrate wie in Kapitel 4.2.2 mittels Tauchtechnik beschichtet und bei eingestellter Luftfeuchtigkeit für 30 min getrocknet, jedoch nicht kalziniert. Daraufhin wurden die mit einem Silikafilm beschichteten Substrate in das Titandioxidsol (vgl. Kapitel 4.3.1) getaucht. Das entsprechende Verfahren und die Parameter der Tauchbeschichtung mit dem Titandioxidsol sind in Kapitel 4.3.2 erläutert. Zuletzt erfolgte die thermische Behandlung der hergestellten Filme wie zuvor in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

# 4.5 Ozonbehandlung

Einige der hergestellten Teststreifen wurden zusätzlich mit Ozon behandelt, um möglicher organische Verunreinigungen zu entfernen und eventuelle Änderungen in der Anreicherung mit Hg<sup>2+</sup> zu untersuchen. Dafür wurden sie in einem Porzellantiegel gelegt und mit Aluminiumfolie abgedeckt. In die Folie wurde ein kleines Loch gestochen und der abgedeckte Tiegel auf einer Heizplatte auf etwa 250 °C erhitzt. In das Loch in der Aluminiumfolie wurde die Spitze einer Pasteurpipette befestigt, welche über einen Schlauch mit Ozon geflutet wurde. Dabei betrug die Sauerstoffzufuhr bei allen Ozonbehandlungen etwa 12,5 L·h<sup>-1</sup>. Die entsprechende Behandlungsdauer betrug entweder 1 h oder 6 h.

# 4.6 Anreicherungsversuche

Alle in diesem Kapitel 4.6 beschriebenen Anreicherungsversuche wurden von Vivian Stock erarbeitet und im Rahmen ihre Masterarbeit und Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kerstin Leopold aufgeplant und ausgeführt und werden an dieser Stelle nur kurz beschrieben.

Dabei wurden sowohl zeitabhängige, konzentrationsabhängige als auch Realwasseruntersuchungen durchgeführt. Mögliche Variationen in der Durchführung sind möglich und werden bereits im Hauptteil mit den dazugehörigen Parametern angegeben.

## 4.6.1 Konzentrationsabhängige Anreicherung

Bei der konzentrationsabhängigen Messung wurde der zu untersuchende Teststreifen in unterschiedlichen Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen in Reinstwasser untersucht. Dafür wurden die Teststreifen in 6 mL der Untersuchungslösung getaucht und bei 230 rpm für 5 min angereichert. Zur Bestimmung des LODs wurden niedrige Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 0,5 ng·L<sup>-1</sup>, 1 ng·L<sup>-1</sup>, 2 ng·L<sup>-1</sup>, 3 ng·L<sup>-1</sup>, 4 ng·L<sup>-1</sup>, 5 ng·L<sup>-1</sup>, 7 ng·L<sup>-1</sup>, 9 ng·L<sup>-1</sup>, 11 ng·L<sup>-1</sup>, 13 ng·L<sup>-1</sup> gewählt. Für weitere konzentrationsabhängige Untersuchungen wie den Vergleich der unterschiedlichen Batches untereinander und des zuvor entnetzten bzw. nicht entnetzten Goldfilmes auf der Oberfläche und weitere Versuche wurden höhere Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ng·L<sup>-1</sup>, 20 ng·L<sup>-1</sup>, 15 ng·L<sup>-1</sup>, 20 ng·L<sup>-1</sup> und 25 ng·L<sup>-1</sup> vorgelegt. Die entsprechend angereicherte Quecksilbermenge wurde anschließend jeweils mittels AFS bestimmt.

## 4.6.2 Zeitabhängige Anreicherung

Anschließend wurden die Teststreifen in zeitabhängigen Messungen auf ihre angereicherte Quecksilbermenge untersucht. Dafür wurde die Anreicherung mit Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 100 ng·L<sup>-1</sup> in einem Probevolumen von 6 mL und einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 100 ng·L<sup>-1</sup> bei einer Goldfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> und einer Anreicherungszeiten zwischen 10 s und 4,2 min durchgeführt. Anschließend wurde die Angereicherte Quecksilbermenge mittels AFS untersucht.

## 4.6.3 Flächenabhängige Anreicherung

Ergänzend wurde die flächenabhängige Anreicherung der Silikateststreifen untersucht. Dafür wurden unterschiedliche Goldflächen auf das Substrat aufgedampft und in konzentrationsabhängigen Anreicherungen untersucht. Dabei wurden fünf Goldflächen zwischen etwa 0,25–1,5 cm<sup>2</sup> und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen zwischen 5 ng·L<sup>-1</sup> und 25 ng·L<sup>-1</sup> gewählt.

#### 4.6.4 ORMS-5

Hierfür wurden zwei Silikateststreifen mit einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> in einer Doppelbestimmung mit jeweils vier Anreicherungen untersucht. Die Anreicherung erfolgte für 5 min in einem Probevolumen von 6 mL.

# 4.7 Proteinadsorption

Um die Eigenschaften der hergestellten Teststreifen bezüglich ihrer Affinität zur Proteinadsorption zu untersuchen, wurden verschiedene Methoden dafür ausgewählt. Deren Durchführung ist im Folgenden genauer beschrieben. Zur Untersuchung des Einflusses der Proteinadsorption auf den Kontaktwinkel, wurden die Proben für 24 h bei 37 °C unter überkopf rühren in einer etwa 10 %igen FCS in PBS-Lösung behandelt.

## 4.7.1 Kontaktwinkel

Anschließend wurden die Proben jeweils in 50 mL MilliQ Wasser gewaschen und bei 60 °C für 30 min vorgetrocknet. Danach wurden die Proben im Reinraum unter einem Stickstoffstrom getrocknet und der Kontaktwinkel gemessen. Dafür wurde ein Gesamttropfenvolumen von 5 µL ausgewählt. Nach einer Aktivierungszeit von etwa 24 h, unter einer Zweirohrigen UV-Lampe mit den Wellenlängen 254 nm und 365 nm, wurden die Kontaktwinkel auf die gleiche Weise erneut vermessen. Als Referenzmessung wurden dieselben Teststreifen vor der Proteinadsorption auf ihren Kontaktwinkel untersucht. Dafür wurden sie vor der Vermessung zunächst 2 d dunkel gelagert.

## 4.7.2 UV-VIS

Die nach der Proteinadsorption erhaltenen Überstände wurden unter anderem mittels UV-VIS untersucht. Dafür wurde zunächst ein DPBS blank und anschließend eine Kalibriergerade mit unterschiedlichen Konzentrationen (0,5 %, 1 %, 1,5 %, 2 %, 2,5 %, 3 %, 3,5 %, und 4 %) FCS in DPBS vermessen. Zuletzt wurden die mit DPBS verdünnten Proben (1:4) vermessen. Mit Hilfe der erhaltenen Geradengleichung der Kalibriergerade wurden die enthaltene Proteinkonzentration der Proben berechnet.

#### 4.7.3 BCA-Kit

Weiter wurden die erhaltenen Überstände mittels BCA-Kit auf die Proteinrestmenge untersucht. Dafür wurden jeweils 25 µL einer BSA und FCS in DPBS Verdünnungsreihe in eine transparente 96 well Platte pipettiert. Analog wurde mit den hergestellten Verdünnungsreihen der einzelnen Probenüberständen verfahren. Anschließend wurde das im Kit enthaltene Zweikomponentengemisch hergestellt und zugegeben. Nach 30 min bei 37 °C wurde die Platte am TECAN, bei einer Wellenlänge von 562 nm bei RT im circle filled 3 x 3 Modus, vermessen. Aus den erhaltenen Kalibriergeraden wurde die Proteinadsorption der einzelnen Proben bestimmt.

#### 4.7.4 TXRF

Diese Messung wurden von Vivian Stock in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kerstin Leopold durchgeführt und wird an dieser Stelle nur kurz beschrieben.

Als interner Standard wurde den Proben Nickel in einer Konzentration von 200  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> zugesetzt. Danach wurden sie mit einer eingestellten Dauer von 1000 s, einer Spannung von 50 kV und einer Stromstärke von 600  $\mu$ A vermessen.

#### 4.7.5 Gelelektrophorese

Da eine signifikante Proteinadsorption aus den Überständen der einzelnen Proben berechnet werden konnten, wurden als nächstes versucht die adsorbierten Proteine direkt vom Teststreifen abzulösen und mittels Gelelektrophorese zu analysieren. Dazu wurden die Teststreifen, nach der Proteinadsorption bei 37 °C und überkopf rühren in einer etwa 10 % FCS in PBS Lösung, in 50 mL MilliQ Wasser gewaschen. Anschließend wurde zu den Teststreifen 1 mL 10 %iger SDS-Puffer zugesetzt und für 1 h überkopf gerührt. Danach wurde der SDS-Überstand abgezogen, in Eppendorftubes überführt und bis zur weiteren Verwendung bei -20 °C eingefroren. Bevor die Gele laufen gelassen wurden, wurden die SDS-Überstände bei 37 °C aufgetaut und jeweils 40 µL der Proben mit 8 µL Laemmlipuffer versetzt. Weiter wurden 2,5 µL des 100 %igen FCS mit 18,8  $\mu$ L 10 %igem SDS-Puffer und 9  $\mu$ L Laemmlipuffer und 100 $\mu$ L des 10 %igen SDS-Puffers mit 20  $\mu$ L Laemmlipuffer vermischt. Zuletzt wurden 200  $\mu$ L Laemmlipuffer mit 1000  $\mu$ L upper buffer vermischt. Alle Gemische, bis auf den Laemmlipuffer mit upper buffer, wurden anschließend in einem Heizblock bei 95 °C für 5 min–10 min behandelt.

Um die Proteinuntersuchung durchführen zu können mussten zunächst entsprechende Gele vorbereitet werden. Hierfür wurden SDS-PAGE Gele hergestellt. Dafür wurde zunächst ein separating Gel hergestellt und zum auspolymerisieren zwischen zwei entsprechende Gelglasplatten gefüllt und mit Isopropanol überschichtet. Anschließend wurde das stacking Gel hergestellt und über das ausgehärtete und von Isopropanol befreite separating Gel aufgetragen und ebenfalls für etwa 1,5 h ausgehärtet. Die verwendeten Chemikalien und Einsatzmengen für die hergestellten 12%igen SDS-Gele sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Separatin	g Gel	Stacking	Gel
Acrylamid	20 mL	Acrylamid / Bis	4 mL
1,5 M TRIS (pH 8,8)	10 mL	0,5 M Tris-HCl (pH 6,8)	6 mL
MilliQ Wasser	9,8 mL	MilliQ Wasser	14 mL
10 % APS	200 µL	10 % APS	120 µL
TEMED	20 µL	TEMED	24 µL

Tabelle 6: Verwendete Chemikalien und Einsatzmengen zur Herstellung der 12% igen SDS-Gele

Die fertigen Gele wurden zwischen den Glasplatten gelassen, mit Zellstoff umwickelt und mit MilliQ Wasser angefeuchtet. Auf diese Weise konnten sie in entsprechenden Aufbewahrungsboxen bis zur Gelelektrophorese aber maximal eine Woche gelagert werden. Anschließend wurden die hergestellten Gele mit den vorbereiteten Proben (je 15  $\mu$ L), dem FCS-Gemisch (5  $\mu$ L), dem SDS-Gemisch (30  $\mu$ L) und der Ladder (10  $\mu$ L) beladen und bei 300 V für etwa 3 h laufen gelassen.

## 4.8 Stabilitätsuntersuchungen

Zuletzt wurde die Stabilität der hergestellten Teststreifen untersucht. Dafür wurden diese jeweils auf 90 Anwendungszyklen getestet. Dabei entspricht jeder Anwendungszyklus einer Anreicherung in Hg<sup>2+</sup> haltigem Reinstwasser und einem anschließenden Ausheizvorgang. Das genaue Vorgehen ist in Kapitel 4.8.1 beschrieben.

## 4.8.1 Anwendungszyklen

Zunächst wurde von den Teststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche eine Referenzmessung mittels XRD und Ramanuntersuchung vorgenommen. Anschließend wurden die vermessenen Teststreifen in insgesamt 6 Durchgängen mit Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt jeweils in einer Dreifachmessung kalibriert. Jede Anreicherung wurde für 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren mit 230 rpm durchgeführt. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen und somit 30, 60 bzw. 90 Anwendungszyklen wurden die Teststreifen erneut mittels Raman und XRD untersucht.

# 5 Chemikalienliste

Tabelle 7: Übersicht der in dieser Arbeit verwendete Chemikalien

Chemikalien	Hersteller
(3- <b>M</b> ercapto <b>p</b> ropyl) <b>t</b> ri <b>m</b> ethoxy <b>s</b> ilan (MPTMS)	Sigma-Aldrich, 97 %
Aceton	Technic France, UN 1090
Acrylamid	Carl Roth GmbH & Co. KG
Acrylamid / Bis	Carl Roth GmbH & Co. KG
<b>A</b> mmonium <b>p</b> eroxodi <b>s</b> ulfat (APS)	Carl Roth GmbH & Co. KG
Argongas	MIT Industriegas AG, Neu-Ulm, 99.996 %
Boran tetra-butylamin Komplex	Aldrich, 97 %
<b>B</b> ovines <b>S</b> erum <b>a</b> lbumin (BSA)	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Certified Reference Material: ORMS-5	Stabilisiert mit 0.5 % BrCl, zertifizierter Wert: 26.2 ± 1.3 pg·g⁻¹
<b>D</b> ulbecco's <b>p</b> hosphate- <b>b</b> uffered <b>s</b> aline (DPBS)	gibco
Ethanol	Merck, absolute for analysis
Fötales Kälberserum, <b>f</b> etal <b>c</b> alf <b>s</b> erum (FCS)	HyClone™

Gold-Standardlösung	Merck Certipur®
(Tetrachlorgoldäsure, 1000 mg·L <sup>-1</sup>	
H(AuCl₄) in HCl 2 mol·L⁻¹)	
Goldsäure	Alfa Aesar, ThermoFisher
(Hydrogen	(Kandel) GmbH, 99,99 %, Au
tetrachloroaurat(III)trihydrat)	49 % min
Hydrochloric acid fuming	Merck KGA Darmstadt 37% (≤ 0,001 mg Hg)
Isopropanol	Technic France, UN 1219
Natriumdodecylsulfat <i>, <b>S</b>odium</i> <b>d</b> odecyl <b>s</b> ulfate (SDS)	Carl Roth GmbH & Co. KG
N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TEMED)	AMRESCO <sup>®</sup>
Octadecanthiol (Ots)	Sigma-Aldrich
Pierce <sup>™</sup> BCA Protein Assay Kit	Thermo scientific
Pluronic <sup>®</sup> F-127	Sigma-Aldrich
<b>P</b> oly <b>m</b> ethyl <b>h</b> ydro <b>s</b> iloxan (PMHS)	Sigma-Aldrich, Viskosität 15-40 mPa.s (20 °C)
Quecksilberstandardlösung	Merck CertiPUR (1 g/L als Hg(NO₃)
Rhodamin B	Alfa Aesar, ThermoFisher (Kandel) GmbH
Salpetersäure (HNO₃)	VWR Chemicals, 65 %

Salzsäure (HCl)	Merck, 32 %
Sauerstoff	MIT Industrie Gase AG, 99,5 Vol- %
Stickstoff	Qualität 6.0
Synthetische Luft	Gasgemisch, 20,5 Vol-% Sauerstoff, Rest Stickstoff
<b>T</b> etra <b>e</b> thyl <b>o</b> rtho <b>s</b> ilikat (TEOS)	VWR International S.A.S
Technisches Aceton	VWR Chemicals, UN 1090
Titantetrachlorid	Merck
Toluol	Sigma-Aldrich
Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS)	Carl Roth GmbH & Co. KG
Vanadium Standard (NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> 1000 mg·L <sup>-1</sup> ± 5 mg·L <sup>-1</sup> ) in 0.5 mol·L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	Merck Certipur®
Zinn(II)-chlorid-Dihydrat (SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	Merck, max. 0.000001 % Hg

# 6 Geräteliste

Tabelle 8: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Geräte

Geräte	Hersteller
AAS	"ContrAA 600", Analytik Jena
AFS	"Mercur" von Analytik Jena AG, Jena, Deutschland
Aufdampfanlage	Balzers PLS 570
Feinwaage	Precisa Gravimetrics AG
FIB-REM	Helios Nanolab 600
Fotobox, Gele	ChemiDoc <sup>™</sup> MP System, Bio Rad
GelelektrophoreseKammer	PROTEAN <sup>®</sup> II XL Multi cell, Bio Rad
Heizblock	Eppendorf, ThermoStat plus
Heizschrank (37 °C)	Thermo Scientific, Memmert
Heizschrank (60 °C–100 °C)	VWR, VENTI-Line
Heizplatte mit Digitalanzeige zur Synthese	Heidolph, MR Hei-Tec
Heizplatte zum Entnetzen	Heidolph, MR Hei-Standard
Kalzinierofen	Nabertherm, More than heat (30 °C–3000 °C)

Kontaktwinkelmessgerät	Contact Angle System OCA, dataphysics	
Kr-Sorption	Micromeritics ASAP2020	
691 pH-Meter	Metrohm, Swiss Made	
Raman	WITec-alpha 300 R	
Reinraum	Klasse 3 (1) und Klasse 4 (10) der Universität Ulm	
REM	Hitachi S-5200 and Helios Nanolab 600	
Stufenofen	Nabertherm, 30 °C–3000 °C, Controller P 320	
Tauchbeschichter	SolGelWay, ACEdip	
TEM	Joel 1400	
Temperaturregulierer	VWR	
TXRF	"S2 Picofox", Bruker AXS GmbH, Berlin	
Ultraschallbad	VWR, Ultrasonic cleaner	
UV Handlampe	Herolab GmbH Laborgeräte, Typ: UV-4 S/L, 254 nm (4 W), 365 nm (4 W)	

Physical Electronics (PHI 5800) Panalytical X´Pert Pro mit einem X´Celerator Detektor

### 6.1.1 Anmerkungen

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Hg<sup>2+</sup>-Anreicherungsversuche und Spülversuche sind durch eine Kooperation mit dem Institut für Analytische und Bioanalytische Chemie der Universität Ulm entstanden. Dabei wurden die entsprechenden Versuche von Vivian Stock in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kerstin Leopold aufgeplant, durchgeführt, ausgewertet und interpretiert. Mit freundlicher Genehmigung dürfen Teile der erhaltenen Ergebnisse im Rahmen dieser Dissertation verwendet werden.

Die Aufdampfanlage Balzers PLS 570 wird im Reinraum der Universität West in Ulm durch Rudolf Rösch betrieben und ist somit frei von Staub und anderen derartigen Verunreinigungen. Die Reinigung der Substrate wurde, bis auf die Vorreinigung mit Aceton im Ultraschallbad, im Reinraum durchgeführt. Dadurch wurde eine geringst mögliche Oberflächenverunreinigung und damit eine möglichst gute Haftung der aufgedampften Goldschicht realisiert.

Um die hergestellten Proben am TEM untersuchen zu können mussten diese auf ein abziehbares Ersatzsubstrat mittels Tauchbeschichtung aufgebracht werden. Hierfür wurde Alufolie verwendet. Von dieser konnte der zu untersuchende Film, nach Fixierung in Epoxidharz, abgezogen werden. Anschließend wurde der abgezogene Film auch von der abgezogenen Seite mit Epoxidharz fixiert. Daraufhin wurde der eingebettete Film in Streifen geschnitten und auf ein TEM-Netzchen aufgebracht und konnte untersucht werden. Die Präparation wurde durch die Abteilung der Elektronenmikroskopie der Universität Ulm übernommen.

Untersuchungen am Raman erfolgten durch Daniel Hinder am WITec-alpha 300 R bei einer Wellenlänge von 532 nm.

XPS

XRD

Die FIB-REM Untersuchungen wurden von Sandra Gienger und Gregor Neusser durchgeführt.

Die TXRF Untersuchungen wurden von Vivian Stock durchgeführt.

Die Kryptonsorptionsuntersuchungen wurden von Emma Björk an der Universität in Linköping in Schweden durchgeführt.

Die XPS Messungen wurden vom Institut für Oberflächenchemie und Katalyse (IOK) der Universität Ulm durchgeführt.

# 7 Anhang

# 7.1 Silikafilm



Abbildung 105: Erhaltene Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme der Silikafilme bei relativen Luftfeuchtigkeiten von etwa 10 %, 30 %, 52 %, 70 % und 78 % auf einem Siliziumwafer ohne Gold als Substrat und anschließendem Kalzinieren für 5 min bei 400 °C mit einer Aufheizrampe von etwa 20 °C · min<sup>-1</sup>. Die einzelnen Diffraktogramme sind mit einer 20 %igen Verschiebung zueinander aufgetragen.

Tabelle 9:	Zusammenstellung	der	relevantesten	Kleinwinkelergebnisse	abhängig	von	der	relativen
Luftfeucht	igkeit							

RH/%	Θ <sub>1</sub> /°	Θ <sub>2</sub> /°	d₁/Å	d₂/Å	$d_1/d_2$
52	0,50	0,93	89	48	1,87
78	0,53	0,98	83	45	1,84



Abbildung 106: Diffraktogramm zweier Silikafilme auf einem Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikeln hergestellt aus einer aufgedampften 6 nm dicken Goldschicht durch Behandlung bei 270 °C für 2 h. Beide Filme wurden mittels Tauchbeschichtung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> auf das jeweilige Substrat aufgebracht. Anschließend wurde einer der beiden Teststreifen (blau) für 5 min bei 400 °C mit einer Aufheizrampe von etwa 20 °C·min<sup>-1</sup> kalziniert und der andere (orange) nicht.



Abbildung 107: Raman Spektroskopie für die einzelnen Schichten des Teststreifens. Der Siliziumwafer ist in rot, der Silizumwafer mit den Goldnanopartikeln in blau und der Siliziumwafer mit Goldnanopartikeln und Silikafilm in grün dargestellt. Die bauchige Erhöhung des Verlaufs für den Silikafilm sind Indizien für minimale Tensidreste.

## 7.2 Anreicherung

Bei der Anreicherung mit Hg<sup>2+</sup> wurden zunächst Referenzmessungen mit Teststreifen ohne Goldnanopartikel aufgenommen. Die erhaltene konzentrationsabhängige Kalibrierung ist in Abbildung 108 dargestellt.



Abbildung 108: Kalibriergerade ohne Gold auf der Substratoberfläche für den Silikateststreifen (grün) hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und anschließender Kalzinierung und den Titandioxidteststreifen (blau) hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %, anschließender Alterung für 2 d bei 50 % gefolgt von einer thermischen Behandlung und Kalzinierung. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>

Da nur sehr geringe Mengen an Quecksilber detektierbar sind, kann nicht von einer Anreicherung ausgegangen werden. Der Titandioxidteststreifen zeigt sogar eine abnehmende Steigung mit zunehmender Hg<sup>2+</sup>-Konzentration in der Lösung.



Abbildung 109: Anreicherungsergebnisse für die Silikateststreifen hergestellt mit Ziehgeschwindigkeiten von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> (blau), 5,5 mm·s<sup>-1</sup> (rot) und 7,5 mm·s<sup>-1</sup> (grün) auf einem Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikeln generiert aus einer etwa 6 nm dicken Goldschicht und anschließender Behandlung bei 270°C für 2 h. Die Anreicherung wurde mit verschiedenen Quecksilberkonzentrationen unter Rühren bei 230 rpm und einer Anreicherungszeit von 5 min durchgeführt. Diese Anreicherungsuntersuchungen wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit<sup>132</sup> von Simon Ludwig Schimana und unter Betreuung durch Vivian Stock und Prof. Dr. Kerstin Leopold an der Universität Ulm durchgeführt. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>

## 7.3 UV-Vorversuche

Bei den UV-Vorversuchen wurden die Kontaktwinkel und das Abfließen von Wasser auf einem aktivierten und einem nicht aktivierten Film verglichen. Ein entsprechendes Foto ist in Abbildung 110 dargestellt.



Abbildung 110: Benetzungsverhalten der hergestellten Titandioxidtestreifen mit Goldnanopartikeln auf dem Siliziumsubstrat mit (a) nicht aktiviertem, (b) aktiviertem und (c) vorne aktiviertem und hinten nicht aktiviertem Titandioxidteststreifen. Die Aktivierung erfolgte unter einer UV-Lampe.



Abbildung 111: Kontaktwinkel auf den Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikel auf dem Siliziumwafersubstrat in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit unter der UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm. Dafür wurde der Kontaktwinkel von Wasser auf dem Titandioxidfilm nach Aktivierungszeiten von 0 s, 20 s, 40 s, 60 s, 80 s, 100 s, 120 s, 180 s, 240 s, 300 s und 600 s untersucht. Hierfür wurde ein 7  $\mu$ L großer Tropfen auf dem Teststreifen platziert und fotografiert. Nach der Aufnahme des entsprechenden Bildes wurde der Wassertropfen vorsichtig mit etwas Zellstoff aufgenommen, der Teststreifen getrocknet und anschließend weiter aktiviert. Dabei wurde die Zeit der Aktivierung wieder von vorne gezählt, wodurch sich eine Aktivierungszeit und eine Gesamtaktivierungszeit ergeben.

Die aufgenommenen Bilder mit den bestimmten Kontaktwinkeln sind in Abbildung 112 und eine entsprechende Übersicht ist in Tabelle 10 dargestellt.



Abbildung 112: Kontaktwinkel eines 7  $\mu$ L großen Wassertropfens auf einem Titandioxidfilm zu unterschiedlichen Aktivierungszeiten unter der UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm mit a) 0 s, b) 20 s, c) 40 s, d) 60 s, e) 80 s, f) 100 s, g) 120 s, h) 180 s, i) 240 s, j) 300 s, k) 600 s.

Aktivierungszeit / s	Kontaktwinkel / °	Gesamtaktivierungszeit / s
0	47	0
20	47	20
40	37	60
60	29	120
80	32	200
100	29	300
120	35	420
180	20	600
240	24	740
300	23	1040
600	18	1640

Tabelle 10: Übersicht der Aktivierungszeiten unter der UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm und den entsprechend erhaltenen Kontaktwinkeln für die Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche



Abbildung 113:Erhaltene zeitabhängige Kontaktwinkel für (a) Si-Substrat, (b) Si-Substrat mit Goldnanopartikeln, (c) Silikafilm, (d) Silikafilm mit Goldnanopartikeln, (e) Titandioxidfilm, (f) Titandioxidfilm mit Goldnanopartikeln, (g) Silika-Titandioxidfilm, (h) Silika-Titandioxidfilm nach Behandlung unter der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm nach unterschiedlichen Zeiten. Dabei ist der erhaltene linke, rechte und gemittelte Kontaktwinkel dargestellt.

Um einen genaueren Überblick zu den erhaltenen Kontaktwinkeln zu erhalten

wurden diese im Folgenden tabellarisch zusammengefasst.

Zeit / s	Linker Winkel / °	Rechter Winkel / °	Gemittelter Winkel / °
0	50,1	54,4	52,3
10	42,6	45,0	43,8
20	54,6	49,4	52,0
30	35,9	42,5	39,2
40	51,4	48,6	50,0
50	49,8	48,8	49,3

Tabelle 11: Erhaltene Kontaktwinkel für das Siliziumsubstrat ohne Goldnanopartikel einer zeitabhängigen Behandlung unter der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm

Tabelle 12: Erhaltene Kontaktwinkel für das Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikel einer zeitabhängigen Behandlung unter der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm

Zeit / s	Linker Winkel / °	Rechter Winkel / °	Gemittelter Winkel / °
0	42,6	54,5	48,5
10	50,4	55,9	53,1
20	52,0	53,6	52,8
30	70,5	62,2	66,4
40	56,5	61,4	59,0
50	65,5	68,5	67,0

Zeit / s	Linker Winkel / °	Rechter Winkel / °	Gemittelter Winkel / °
0	9,1	6,6	7,9
10	9,3	10,4	9,9
20	7,2	7,0	7,1
30	6,6	9,2	7,9
40	6,8	11,1	9,0
50	8,8	8,6	8,7

Tabelle 13: Erhaltene Kontaktwinkel für den Silikafilm ohne Goldnanopartikel auf dem Substrat einer zeitabhängigen Behandlung unter der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm

Tabelle 14: Erhaltene Kontaktwinkel für den Silikafilm mit Goldnanopartikel auf dem Substrat einer zeitabhängigen Behandlung unter der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm

Zeit / s	Linker Winkel / °	Rechter Winkel / °	Gemittelter Winkel / °
0	11,4	8,8	10,1
10	8,5	7,0	7,7
20	16,4	12,0	14,2
30	15,4	12,4	13,9
40	12,0	9,8	10,9
50	4,6	6,5	5,6

Zeit / s	Linker Winkel / °	Rechter Winkel / °	Gemittelter Winkel / °
0	46,1	43,7	44,9
10	32,2	28,3	30,3
20	10,7	21,3	16,0
30	19,1	19,0	19,0
40	12,9	14,0	13,4
50	9,6	12,9	11,2

Tabelle 15: Erhaltene Kontaktwinkel für den Titandioxidfilm ohne Goldnanopartikel auf dem Substrat einer zeitabhängigen Behandlung unter der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm

Tabelle 16: Erhaltene Kontaktwinkel für den Titandioxidfilm mit Goldnanopartikel auf dem Substrat einer zeitabhängigen Behandlung unter der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm

Zeit / s	Linker Winkel / °	Rechter Winkel / °	Gemittelter Winkel / °
0	29,1	34,7	31,9
10	24,2	18,6	21,4
20	25,1	22,9	24,0
30	15,4	11,3	13,4
40	13,2	23,2	18,2
50	8,1	7,7	7,9

Zeit / s	Linker Winkel / °	Rechter Winkel / °	Gemittelter Winkel / °
0	40,6	45,6	43,1
10	31,3	29,0	30,2
20	13,5	19,3	16,4
30	20,9	19,3	20,1
40	21,9	7,4	14,6

Tabelle 17: Erhaltene Kontaktwinkel für den Silika-Titandioxidmischfilm ohne Goldnanopartikel auf dem Substrat einer zeitabhängigen Behandlung unter der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm

Tabelle 18: Erhaltene Kontaktwinkel für den Silika-Titandioxidmischfilm mit Goldnanopartikel auf dem Substrat einer zeitabhängigen Behandlung unter der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm

Zeit / s	Linker Winkel / °	Rechter Winkel / °	Gemittelter Winkel / °
0	39,0	31,8	35,4
10	25,7	24,5	25,1
20	16,8	13,8	15,3
30	13,3	15,0	14,1
40	16,2	17,5	16,9

# 7.4 Aktivierbarkeit

Tabelle 19: Übersicht der erhaltenen Kontaktwinkel mit entsprechender Standardabweichung zur Bestimmung der Deaktivierungszeit nach einer Aktivierung der Teststreifen mit Hilfe einer UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm

Probe	Referenz in °	Aktivier- ung in °	1 d Deaktivier ung in °	2 d Deaktivier ung in °	3 d Deaktivier ung in °	6 d Deaktivier ung in °
Si-Wafer ohne Au	50 ± 1	37 ± 2	36 ± 3	41 ± 3	37 ± 11	42 ± 10
Si-Wafer mit Au	61 ± 7	36 ± 3	48 ± 6	54 ± 3	60 ± 7	55 ± 9
SiO2-Film ohne Au	8 ± 2	5 ± 1	8 ± 2	6 ± 1	7±1	6±1
SiO <sub>2</sub> -Film mit Au	7 ± 2	4 ± 2	7±1	6±1	8±1	8±1
TiO₂-Film ohne Au	44 ± 1	7 ± 3	28 ± 2	35 ± 1	38 ± 1	42 ± 4
TiO <sub>2</sub> -Film mit Au	46 ± 3	6 ± 2	36 ± 2	40 ± 4	42 ± 1	48 ± 4
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -Film ohne Au	25 ± 2	7 ± 2	15±6	17 ± 3	24 ± 3	32 ± 2
SiO₂/TiO₂ -Film mit Au	32 ± 2	6±1	23 ± 6	27 ± 7	33 ± 1	34 ± 4



## 7.5 Proteinadsorption

Abbildung 114: TXRF Spektrum des Überstandes nach der Proteinadsorption in einer 10 %igen FCS in PBS Lösung nach Behandlung bei 37 °C für 24 h und überkopf rühren eines Teststreifens mit einem Silikafilm hergestellt mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % ohne Goldnanopartikel.



Abbildung 115: Übereinander gelegte TXRF Spektren der Überstände nach der Proteinadsorption für 24 h bei 37 °C in einer etwa 10 %igen FCS in PBS Lösung und überkopf rühren vom Siliziumsubstrat ohne Film (grün) und dem Teststreifen mit Silikafilm (rot) ohne Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche.



Abbildung 116: TXRF Spektrum des Überstands nach der Proteinadsorption in PBS mit etwa 10 % FCS für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren des Teststreifens mit Titandioxidfilm ohne Goldnanopartikel.



Abbildung 117: TXRF Spektrum des Überstands nach der Proteinadsorption in PBS mit etwa 10 % FCS für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren des Teststreifens mit Titandioxidfilm ohne Goldnanopartikel mit der Zuordnung der detektierten Elemente.



Abbildung 118: TXRF Spektrum des Überstands nach der Proteinadsorption in PBS mit etwa 10 % FCS für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren des Teststreifens mit Silika-Titandioxidfilm ohne Goldnanopartikel.



Abbildung 119: TXRF Spektrum des Überstands nach der Proteinadsorption in PBS mit 10 % FCS für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren des Teststreifens mit Silika-Titandioxidfilm ohne Goldnanopartikel mit der Zuordnung der detektierten Elemente.



Abbildung 120: 10 %iges SDS-Page Gel zur Untersuchung der Proteinadsorption nach 24 h Behandlung in einer 10 % FCS in PBS Lösung bei 37 °C und überkopf rühren und anschließender Ablösung der fest adsorbierten Proteine auf den jeweiligen Teststreifen mit 1 mL 10 %iger SDS-Puffer für 1 h überkopf rühren. Danach wurde der SDS-Überstand abgezogen und jeweils 40  $\mu$ L der Proben mit 8  $\mu$ L Laemmlipuffer versetzt. Weiter wurden 2,5  $\mu$ L des 100 %igen FCS mit 18,8  $\mu$ L 10 %igem SDS-Puffer und 9  $\mu$ L Laemmlipuffer und 100 $\mu$ L des 10 %igen SDS-Puffers mit 20  $\mu$ L Laemmlipuffer vermischt. Zuletzt wurden 200  $\mu$ L Laemmlipuffer mit 1000  $\mu$ L upper buffer vermischt. Alle Gemische, bis auf den Laemmlipuffer mit upper buffer, wurden anschließend in einen Heizblock bei 95 °C für 5–10 min behandelt und anschließend auf das Gel aufgebracht.



Abbildung 121: 10 %iges SDS-Page Gel zur Untersuchung der Proteinadsorption nach 24 h Behandlung in einer 10 % FCS in PBS Lösung bei 37 °C und überkopf rühren und anschließender Ablösung der fest adsorbierten Proteine auf den jeweiligen Teststreifen mit 1 mL 10 %iger SDS-Puffer für 1 h überkopf rühren. Danach wurde der SDS-Überstand abgezogen und jeweils 40 µL der Proben mit 8 µL Laemmlipuffer versetzt. Weiter wurden 2,5 µL des 100 %igen FCS mit 18,8 µL 10 %igem SDS-Puffer und 9 µL Laemmlipuffer und 100µL des 10 %igen SDS-Puffers mit 20 µL Laemmlipuffer vermischt. Zuletzt wurden 200 µL Laemmlipuffer mit 1000 µL upper buffer vermischt. Alle Gemische, bis auf den Laemmlipuffer mit upper buffer, wurden anschließend in einen Heizblock bei 95 °C für 5–10 min behandelt und anschließend auf das Gel aufgebracht.

Dabei sind nur die Banden des Ladders und der Positivkontrolle (FCS) zu sehen. Die untersuchten Proben zeigen bei den gewählten Parametern keine Proteinbanden. Beide Gele sind aus dem gleichen Gießdurchgang und wurden am selben Tag laufen gelassen.



Abbildung 122: Mittels UV-VIS Untersuchung erhaltene Kalibriergerade mit acht Messpunkten unterschiedlicher Konzentrationen von FCS in PBS zur Bestimmung des FCS Gehalts im Überstand der Proteinadsorption der unterschiedlichen Teststreifen.



Abbildung 123: Erhaltene UV-VIS Ergebnisse der untersuchten Überstände nach der Proteinadsorption für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren in etwa 10 % FCS in PBS. Daraus ergibt sich mit Hilfe der Kalibriegerade eine Restkonzentration von etwa 25 µL·mL-1 für die untersuchten Überstände. Dies entspricht einer etwa 2,5 % igen Lösung an FCS in PBS. Somit wurde die anfängliche Konzentration von etwa 10 % um etwa 75 % verringert und somit etwa ¾ der ursprünglichen Proteinmenge an die Teststreifen adsorbiert. Die Proteinzusammensetzung im Überstand ändert sich jedoch während der Anreicherung, wodurch ein anschließender Vergleich mit der Kalibriegerade fehleranfällig werden kann.

Anhang



Abbildung 124: Mittels BCA-Kit erhaltene und am TECAN vermessene Kalibriergerade mit sechs Messpunkten zur Berechnung der verbleibenden Proteinmenge in den jeweiligen Überständen nach der Proteinadsorption für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren in etwa 10 % FCS in PBS. Es wurden die zu untersuchenden Überstände und die Messpunkte der Kalibriergerade in eine 96 well Platte gegeben, das BCA-Kit nach Anleitung angewendet, die Platte für 30 min bei 37 °C behandelt und vermessen. Mit der erhaltenen Kalibriergerade konnte eine Proteinadsorption von etwa 96 % berechnet werden.
Probe	Referenz	Protein- adsorption	Aktivierung	3 d Deaktivierung	10 d Deaktivier ung
Si-Wafer ohne Au	55 ± 25	22 ± 1	55 ± 27	66 ± 2	59 ± 15
Si-Wafer mit Au	53 ± 3	50 ± 28	42 ± 18	46 ± 5	42 ± 5
SiO <sub>2</sub> -Film ohne Au	7±1	32 ± 1	52 ± 25	58 ± 26	57 ± 16
SiO <sub>2</sub> -Film mit Au	8 ± 2	34 ± 3	79 ± 7	74 ± 3	62 ± 4
TiO₂-Film ohne Au	27 ± 4	82 ± 8	7 ± 3	18 ± 1	24 ± 7
TiO₂-Film mit Au	27 ± 3	79 ± 4	7 ± 1	18 ± 5	27 ± 7
SiO2/TiO2-Film ohne Au	17 ± 2	78 ± 5	7 ± 1	14 ± 1	25 ± 6
SiO2/TiO2-Film mit Au	16 ± 3	82 ± 2	-	22 ± 4	30 ± 3

Tabelle 20: Zusammengefasste Ergebnisse der Kontaktwinkel zur Proteinadsorption nach 24 h bei 37 °C in einer 10 % FCS in PBS Lösung als Doppelbestimmung

#### 7.6 Stabilitätsuntersuchung

Die Stabilitätsversuche in Kapitel 2.9 wurden in einer Doppelbestimmung durchgeführt. Die ergänzenden Abbildungen sind im Folgenden dargestellt.



Abbildung 125: Kleinwinkeldiffraktogramm für den Silikafilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit der Referenz (blau), nach 30 Zyklen (orange), nach 60 Zyklen (grau) und nach 90 Zyklen (gelb). Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppz, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt.



Abbildung 126: Weitwinkeldiffraktogramm für den Silikafilm mit Goldnanopartikeln mit einem signifikanten *111* Goldreflex bei etwa 38°, hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit der Referenz (blau), nach 30 Zyklen (orange), nach 60 Zyklen (grau) und nach 90 Zyklen (gelb). Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem *111* Goldreflex zuzuordnen, die x-Achsenverschiebung wurde für jede Auswertung darauf angepasst und die Intensität auf den Si-Reflex bei etwa 69° auf die höchste Intensität aller Messdurchgänge normiert.



Abbildung 127: Kleinwinkeldiffraktogramm für den Titandioxidfilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem altern für 2 d bei 50 % mit der Referenz (blau), nach 30 Zyklen (orange), nach 60 Zyklen (grau) und nach 90 Zyklen (gelb). Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt. In einer Doppelbestimmung durchgeführt.



Abbildung 128: Weitwinkeldiffraktogramm mit einem signifikantem *111* Goldreflex für den Titandioxidfilm mit einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem altern für 2 d bei 50 % mit der Referenz (blau), nach 30 Zyklen (orange), nach 60 Zyklen (grau) und nach 90 Zyklen (gelb). Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem *111* Goldreflex zuzuordnen, die x-Achsenverschiebung wurde für jede Auswertung darauf angepasst und die Intensität auf den Si-Reflex bei etwa 69° auf die höchste Intensität aller Messdurchgänge normiert.



Abbildung 129: Kleinwinkeldiffraktogramm für den Silika- Titandioxidfilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % für den Silikafilm und anschließender Beschichtung mit dem Titandioxidfilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem Altern für 2 d bei etwa 50 % mit der Referenz (blau), nach 30 Zyklen (orange), nach 60 Zyklen (grau) und nach 90 Zyklen (gelb). Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt. In einer Doppelbestimmung durchgeführt.



Abbildung 130: Weitwinkeldiffraktogramm mit einem signifikantem *111* Goldreflex für den Silika-Titandioxidfilm mit einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % für den Silikafilm und anschließender Beschichtung mit dem Titandioxidfilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem Altern für 2 d bei etwa 50 % mit der Referenz (blau), nach 30 Zyklen (orange), nach 60 Zyklen (grau) und nach 90 Zyklen (gelb). Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem *111* Goldreflex zuzuordnen, die x-Achsenverschiebung wurde für jede Auswertung darauf angepasst und die Intensität auf den Si-Reflex bei etwa 69° auf die höchste Intensität aller Messdurchgänge normiert.

Tabelle 21: Übersicht der Reflexe der Kleinwinkeluntersuchung für den Silikateststreifen mit einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> in einer Doppelbestimmung nach unterschiedlich oft durchlaufenen Anwendungszyklen

Probe	Referenz / °	30 Zyklen / °	60 Zyklen / °	90 Zyklen / °
Silika	1,3	1,4	1,4	1,5
ЭШКа	1,3	1,4	1,4	1,5

Probe	Referenz / nm	30 Zyklen / nm	60 Zyklen / nm	90 Zyklen / nm
Silika	26	27	27	27
	28	28	29	28
Titandioxid	25	27	28	28
	25	30	31	30
Silika-Titandioxid	24	25	26	26
	25	24	25	25

Tabelle 22: Zusammenfassung der Goldkristallitgrößen nach 30, 60 und 90 Anwendungsdurchgängen für die verschiedenen Teststreifen in einer Doppelbestimmung

Tabelle 23: Übersicht der mit Hilfe der Bragg-Gleichung berechneten Netzebenenabstände in Abhängigkeit der entsprechenden Winkel aus den erhaltenen Diffraktogrammen

20/°	1,3	1,4	1,5
d / nm	6,8	6,3	5,9

## 7.7 XPS-Ergebnisse



Abbildung 131: Erhaltene Spektren für die Titandioxidfilme ohne Goldnanopartikel für zwei Messpunkte auf dem Teststreifen.



Abbildung 132: Erhaltenes Spektrum für die Titandioxidfilme ohne Goldnanopartikel.



Abbildung 133: Erhaltene Spektren für die Titandioxidfilme mit Goldnanopartikel für zwei Messpunkte auf dem Teststreifen.



Abbildung 134: Erhaltenes Spektrum für die Titandioxidfilme mit Goldnanopartikel.



Abbildung 135: Erhaltene Spektren für die Silika-Titandioxidfilme ohne Goldnanopartikel für zwei Messpunkte auf dem Teststreifen.



Abbildung 136: Erhaltenes Spektrum für die Silika-Titandioxidfilme ohne Goldnanopartikel.



Abbildung 137: Erhaltene Spektren für die Silika-Titandioxidfilme mit Goldnanopartikel für zwei Messpunkte auf dem Teststreifen.



Abbildung 138: Erhaltenes Spektrum für die Silika-Titandioxidfilme mit Goldnanopartikel.

#### 7.8 Aufdampflehre

Um die gesägten und gereinigten Substrate bedampfen zu können, wurde in der Universitätswerkstat in Zusammenarbeit mit Rudolf Rösch eine Aufdampflehre hergestellt. Ein entsprechendes Foto der Aufdampflehre ist in Abbildung 139 zu sehen. Dabei ist in Abbildung 139 (a) die Rückseite der Maske zu sehen, auf welche die gereinigten Substrate mit der polierten Seite eingelegt wurden. In Abbildung 139 (b) ist die Vorderseite der Aufdampfmaske zu sehen, welche mit Gold bedampft wurde.



Abbildung 139: Zur Bedampfung mit Gold verwendete Aufdampflehre. Dabei sind 18 zugesägte Substrate mit einer Größe von 4 cm x 0,5 cm nebeneinander platzierbar und die erhaltenen Bedampfungsfläche belief sich auf etwa 1,5 cm<sup>2</sup>. Der Auflagebereich am oberen Ende beträgt etwa 1 cm und wurde nicht bedampft, damit konnten die erhaltenen Teststreifen in diesem Bereich mit der Pinzette gehalten und bei der Tauchbeschichtung befestigt werden. Die Aufdampflehre wurde in Zusammenarbeit mit Rudolf Rösch an der Universität Ulm entwickelt und hergestellt.

### 7.9 Einspannhilfe

Um die Anzahl der Substrate pro Beschichtungsdurchgang optimal nutzen zu können, wurde in Zusammenarbeit mit Sven Daboss eine Vorlage für eine Einspannhilfe entworfen und am 3D-Drucker gedruckt. Die verwendete Einspannhilfe ist in Abbildung 140 zu sehen.



Abbildung 140: Einspannhilfe zum gleichzeitigen Einbringen von vier Substraten in den Eintauchbeschichter. Die Einspannhilfe wurde in Zusammenarbeit mit Sven Daboss an der Universität Ulm entworfen und gefertigt.

# 7.10 Luftfeuchtigkeitskammer

Bei der Herstellung der Titandioxidfilme wurden die Beschichteten Substrate für 2 d bei einer eingestellten relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % gealtert. Das hierfür verwendete Glasgefäß ist in Abbildung 141 gezeigt.



Abbildung 141: Aufnahmen des verwendeten Aufbaus zum Altern der titandioxidhaltigen Filme. Dabei wurde das Gefäß mit der benötigten Luftfeuchtigkeit mit Hilfe des während der Tauchbeschichtung verwendeten Regulationssystems geflutet. Anschließend wurde das Gefäß dicht verschlossen und die kritischen Stellen mit Parafilm abgedichtet.

Um die Filme bei einer eingestellten Luftfeuchtigkeit über mehrere Tage altern lassen zu können wurde diese Kammer mit synthetischer Luft mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % geflutet und anschließend mit Parafilm abgedichtet. Die Luftfeuchtigkeit wurde über das Feuchtigkeitsregulationssystem, welches auch während des Beschichtungsvorganges verwendet wurde, eingestellt. Um mehrere Teststreifen gleichzeitig in der Vorrichtung altern lassen zu können wurde ein Teflonprobenhalter verwendet.

# 8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 7: Vorgeschlagenes Reaktionsschema beim Sol-Gel-Prozess bei einem pH-Wert unter 2. In Anlehnung an Brinker, J. C. & Scherer, G. W. SOL-

Abbildung 13: Schematische Darstellung der fünf Trocknungsstufen bei der Herstellung von Filmen mittels Tauchbeschichtung. Adapted with permission from Crepaldi, E. L. et al. Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO<sub>2</sub>. Am. Chem. Soc. **125**, 9770–9786 (2003).<sup>46</sup> Copyright (2003) American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/ja030070g......14

Abbildung 18: Schematische Darstellung der Wasseranlagerung an einer (100) und einer (110) Titandioxidoberfläche. Adapted with permission from Henderson, M. A. Structural Sensitivity in the Dissociation of Water on TiO 2 Single-Crystal Surfaces. Langmuir **12**, 5093–5098 (1996).<sup>80</sup> Copyright (1996) American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/la960360t......23

Abbildung 19: Umwandlungen und Wege der unterschiedlichen Quecksilberspezies zu Luft, Wasser und Erde. Entnommen aus Leopold, K., Foulkes, M. & Worsfold, P. J. Preconcentration techniques for the

Abbildung 26:	Apparativer	Aufbau	des	feuchtigkei	tsregulier	ten
Tauchbeschichtun	gssystems					38
Abbildung 27: Sch	nematischer A	ufbau des	Systems	zu Besch	ichtung (	der
Substrate unter ko	ntrollierter Luft	feuchtigkeit				39
Abbildung 28: Fror	ntalansicht des	verwendete	en Eintau	ichbeschich	ters und o	der
Feuchtigkeitsregul	ierenden Softw	are				39
Abbildung 29: Inn	enkammer de	s Eintauchb	eschicht	ers mit ei	ngespannt	ten
Substraten kurz vo	r dem Eintauch	vorgang				40
Abbildung 30: Que	erschnittsaufna	hme eines	Silikafilm	ns hergeste	llt mit eii	ner
Ziehgeschwindigke	it von 0,01 mm	n∙s⁻¹ bei ein	er relativ	ven Luftfeu	chtigkeit v	/on
etwa 70% auf eine	m Aluminiumsı	ıbstrat				42
Abbildung 31:	Erhaltene RI	EM-Aufnahn	nen d	er untei	rschiedlich	nen
Funktionalisierung	en und Re	eduktionsmi	ttel zu	ım Aufbr	ingen v	/on
Goldnanopartikel a	auf die Silikafilm	1e				46
Abbildung 32: Gold	dpartikelgrößen	verteilung d	les nassc	hemischen	Ansatzes I	mit
der besten Goldpa	rtikelverteilung	auf der Obe	erfläche.	Dafür wurd	le HAuCl4	für
die Goldkomponer	nte, NH₂OH·HC	l als Redukti	ionsmitte	el und NaO	H zum erh	nalt
basischer Bedingu	ngen eingesetzt					47
Abbildung 33: REN	1 Aufnahmen ei	nes 8 nm go	ldbedam	pften Wafe	ers behand	lelt
bei 270 °C auf eine	er Heizplatte na	ch (a) 2 h un	nd (b) 8 h	und (c) ein	e 6 nm die	cke
Goldschicht nach 2	ዸ h bei 270 ℃					49
Abbildung 34: (a) I	Bedampfter Wa	ifer mit eine	er etwa 6	nm dicken	Goldschic	:ht.
(b) goldbedampft	er Wafer nacl	h der therr	mischen	Behandlun	g auf eir	ner
Heizplatte für 2 h b	ei 270 °C und (o	c) Histogram	ım der er	haltenen Pa	artikelgröß	Sen
ohne Silikafilm. N	∧odifiziert aus	Erstveröffe	entlichun	g Mutschle	er, A. et	al.
Mesoporous silic	a-gold films	for straigh	tforward	l, highly	reproduci	ble
monitoring of mer	cury traces in w	ater. Nanom	naterials	<b>9</b> , 35 (2018)	). <sup>7</sup> , CC BY 4	1.0 <i>,</i>
https://creativeco	mmons.org/lice	nses/by/4.0	/			51
Abbildung 35:	Erhaltene Si	likafilmdicke	en in	Abhäng	igkeit (	der
Ziehgeschwindigke	iten mit 0,01 r	mm∙s⁻¹, 0,05	5 mm∙s⁻¹,	2,5 mm∙s <sup>-?</sup>	<sup>1</sup> , 5,5 mm	•s <sup>-1</sup>

und 7,5 mm·s<sup>-1</sup> auf Siliziumsubstraten mit Goldnanopartikeln nach thermaler Behandlung einer 6 nm dicken Goldschicht für 2 h bei 270 °C. Die Filmdicken wurden in einer Doppelbestimmung ermittelt. .....56 Abbildung 36: Übersicht der erhaltenen Silikafilme auf einem Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikeln auf der Oberfläche hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von (a)  $0,01 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , (b)  $0,05 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , (c)  $2,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , (d) Abbildung 37: Röntgenstrukturanalyse mit drei signifikanten Reflexen bei 1,02°, 1,49° und 1,88° entsprechen einer Ia3d (Reflex bei 1,02° und 1,88°) und Im3m (Reflex bei 1,49°) kubischen Struktur mit  $d_1 = 86$  Å,  $d_2 = 59$  Å und  $d_3 = 47$  Å und deren Verhältnisse von 1,45 und 1,84 eines mesoporösen Silikafilms hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> auf einem Siliziumwafer mit Goldnanopartikeln generiert aus einer 6 nm dicken Goldschicht mit anschließender thermischen Behandlung für 2 h bei 270 °C als Substrat. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. et al. Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in (2018).<sup>7</sup>, water. Nanomaterials 9, 35 CC ΒY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.....62

Abbildung 40: TEM Aufnahmen der Silikafilme hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit TEM grids fixiert auf einem Silizumwafer als Substrat. Dabei stellt (a) die mittlere Höhe und (b) den unteren Teil auf dem Substrat dar. ............67 Abbildung 41: REM-Aufnahmen eines Silikateststreifens mit Goldnanopartikeln auf dem Substrat generiert aus einer 6 nm dicken Goldschicht und anschließender thermischer Behandlung für 2 h bei 270 °C und darauf folgender Beschichtung mit einem Silikasol bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup>. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. et al. Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. Nanomaterials 9, 35  $(2018).^{7}$ CC BY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.....68

Abbildung 43: Histogramm der Goldpartikelgrößen nach dem aufdampfen einer 6 nm dicken Goldschicht auf das Silizumsubstrat, anschließender Generierung von Goldnanopartikeln durch thermische Behandlung für 2 h bei 270 °C und darauf folgender Aufbringung eines Silikafilms mittels Tauchbeschichtung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und anschließender Kalzinierung für 5 min bei 400 °C mit einer Aufheizrampe von etwa 20 °C min-1. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. et al. Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. (2018).<sup>7</sup>, Nanomaterials 9, 35 CC ΒY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.....70

Abbildung 44: Querschnittsaufnahme mittels FIB-REM eines hergestellten Silikateststreifens mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit Goldnanopartikel generiert aus einer 6 nm dicken aufgedampften Goldschicht durch Behandlung für 2 h bei 270 °C. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. et al. Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury (2018).<sup>7</sup>, traces in water. Nanomaterials 9, 35 CC ΒY 4.0. https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.....71

Abbildung 47: Oberflächenübersicht erhalten mittels REM mit unterschiedlichen Vergrößerungen eines homogenen Titandioxidfilms, hergestellt mittels Tauchbeschichtung auf einem Silizumwafer mit Goldnanopartikeln auf der Oberfläche mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 %, gefolgt von einer thermischen Behandlung bei 60 °C, 100 °C, 130 °C für jeweils 24 h und anschließender Kalzinierung bei 400 °C für 4 h. Dabei sind

Abbildung 48: Erhaltene Querschnittsaufnahme mittels FIB-REM eines Titandioxidfilms auf einem Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikeln zur Bestimmung der erhaltenen Filmdicke. hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 %, gefolgt von einer thermischen Behandlung bei 60 °C, 100 °C und 130 °C für jeweils 24 h und anschließender Kalzinierung bei 400 °C für 4 h. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic matter-containing freshwaters. Nanomaterials 11, 1–15 (2021).<sup>139</sup>, CC BY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.....76

Abbildung 50: Ramanergebnisse für den Titandioxidteststreifen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei 50 % gefolgt von einer thermischen Behandlung und Kalzinierung mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler,

Abbildung 55: Mittels FIB-REM erhaltene Querschnittsaufnahme des Silika-Titandioxidfilms mit Goldnanopartikeln auf dem Siliziumwafer und einer gemessenen Filmdicke von etwa 190 nm. Dafür wurden zunächst Goldnanopartikel aus der aufgedampften 6 nm dicken Goldschicht durch thermische Behandlung für 2 h bei 270 °C auf dem Siliziumwafer generiert und anschließend ein Silikafilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und anschließend ein Titandioxidfilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % mittels Tauchbeschichtung aufgebracht. Darauf hin wurde der Teststreifen für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % gealtert, thermisch behandelt und kalziniert.

Abbildung 57: Erhaltenes Kleinwinkeldiffraktogramm des untersuchten Silika-Titandioxidfilms mit Goldnanopartikeln und einem Silikafilm hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und darüber einem Titandioxidfilm aufgebracht mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %. Anschließend wurde der Teststreifen für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % gealtert, thermisch behandelt und kalziniert.

Abbildung 58: Erhaltenes Diffraktogramm für den Weitwinkelbereich des Silika-Titandioxidfilms mit Goldnanopartikeln und einem Silikafilm hergestellt mit

Abbildung 59: Systemaufbau zur Bestimmung der Kontaktwinkel mit einer fixierten Kamera und einer Spritze zum Wassertropfen aufbringen. Dabei wird das Programm SCA20 M4 und die Software DualTapAccuPiXEL verwendet..90

Abbildung 62: Erhaltene Kontaktwinkel zur Untersuchung der Proteinadsorption an den unterschiedlichen Teststreifen, durchgeführt in einer Doppelbestimmung. Dafür wurden die untersuchten Teststreifen für 2 d dunkel gelagert und anschließend eine Referenzmessung vorgenommen. Daraufhin wurden sie in einer 10 %igen FCS in PBS Lösung für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren behandelt, mit MilliQ Wasser abgewaschen, bei 60 °C für etwa 30 min getrocknet und vor dem erneuten Vermessen mittels N<sub>2</sub>-Strom zusätzlich getrocknet. Anschließend wurden die Teststreifen mittels UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm für 24 h aktiviert und der Kontaktwinkel

Abbildung 69: TXRF Spektrum des Überstands nach der Proteinadsorption in PBS mit etwa 10 % FCS für 24 h bei 37 °C und überkopf rühren des Teststreifens mit einem Silika-Titandioxidfilm und einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup>.

Abbildung 74: Diffraktogramme für den Silikafilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit der Referenz, nach 30 Zyklen, nach 60 Zyklen und nach 90 Zyklen. Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und rühren mit 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt.......111

Abbildung 76: Vergleich der Hg<sup>2+</sup> Anreicherungsmengen nach bis zu 60 Anwendungszyklen eines Silikateststreifens mit einer Goldnanopartikelfläche von 1,5 cm<sup>2</sup>. Für jeden Anreicherungsdurchgang wurde der jeweilige Teststreifen für 5 min bei einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 15 ng·L<sup>-1</sup> in einem Probenvolumen von 6 mL und rühren bei 230rpm behandelt und anschließend mittels AFS untersucht. Die entsprechenden Filmdicken der untersuchten Teststreifen betrugen für den Silikafilm etwa 100 nm. Teile dieser Abbildung wurden bereits in einer modifizierten Form in der Erstveröffentlichung<sup>7</sup> gezeigt. CC Modifizierte Abbildung, lizensiert unter ΒY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.....114

Abbildung 77: Ramanergebnisse für den Silikateststreifen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche. Die erhaltenen Spektren sind jeweils auf den 520 cm<sup>-1</sup> Peak des Siliziumwafers normiert und der besseren Übersicht halber auf der y-Achse gegeneinander verschoben.116

Abbildung 78: Titandioxidtestreifen ohne Anreicherungszyklen hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %, anschließendem altern bei 50 % für 2 d und einer darauf folgenden thermischen Behandlung und Kalzinierung, mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche. Dabei sind (e) und (f) Vergrößerungen von (d). Teile

Abbildung 81: Weitwinkeldiffraktogramme für den Titandioxidfilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem altern für 2 d bei 50 % mit der Referenz, nach 30 Zyklen, nach 60 Zyklen und nach 90 Zyklen. Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und rühren mit 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem 111 Goldreflex zuzuordnen, die x-
Abbildung 82: Vergleich der Hg<sup>2+</sup> Anreicherungsmengen nach bis zu 60 Anwendungszyklen eines Silika- und Titandioxidteststreifens mit einer Goldnanopartikelfläche von 1,5 cm<sup>2</sup>. Für jeden Anreicherungsdurchgang wurde der jeweilige Teststreifen für 5 min bei einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 15 ng·L<sup>-1</sup> in einem Probenvolumen von 6 mL und rühren bei 230rpm behandelt und anschließend mittels AFS untersucht. Die entsprechenden Filmdicken der untersuchten Teststreifen betrugen für den Silikafilm etwa 100 nm und für den Titandioxidfilm etwa 90 nm. Teile dieser Abbildung wurden bereits in einer modifizierten Form in der Erstveröffentlichung<sup>7</sup> gezeigt. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic matter-containing freshwaters. Nanomaterials **11**, 1–15 (2021).<sup>139</sup> Modifizierte Abbildung, lizensiert unter CC BY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/..123

Abbildung 84: REM-Aufnahmen eines Silika-Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche hergestellt durch das Aufbringen eines Silikafilms (2,5 mm $\cdot$ s<sup>-1</sup>, RH = 70 %) und anschließend eines

Abbildung 85: REM-Aufnahmen eines Silika-Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche hergestellt durch das Aufbringen eines Silikafilms (2,5 mm·s<sup>-1</sup>, RH = 70 %) und anschließend eines Titandioxidfilms (0,5 mm·s<sup>-1</sup>, RH = 30 %), anschließendem Altern bei RH = 50 % für 2 d gefolgt von einer thermischen Behandlung und Kalzinierung, nach 90 Anwendungszyklen. Bild (f) entspricht der doppelten Vergrößerung von Bild (e).

Abbildung 86: Querschnittsaufnahmen von Silika-Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche hergestellt durch das Aufbringen eines Silikafilms (2,5 mm·s<sup>-1</sup>, RH = 70 %) und anschließend eines Titandioxidfilms (0,5 mm·s<sup>-1</sup>, RH = 30 %), anschließendem Altern bei RH = 50 % für 2 d gefolgt von einer thermischen Behandlung und Kalzinierung. Mit (a) vor den Anreicherungsversuchen und (b)+(c) nach 90 Anreicherungszyklen. ..... 131

Abbildung 87: Weitwinkeldiffraktogramme für den Silika- Titandioxidfilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % für den Silikafilm und anschließender Beschichtung mit dem Titandioxidfilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem Altern für 2 d bei etwa 50 %. Mit der Referenz, nach 30 Zyklen, nach 60 Zyklen und nach 90 Zyklen. Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und rühren mit 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem 111 Goldreflex zuzuordnen, die x-Achsenverschiebung wurde für jede Auswertung darauf angepasst und die Intensität auf den Si-Reflex bei etwa 69° auf die höchste Intensität aller Messdurchgänge normiert......133

Abbildung 88: Entwicklung der Anreicherungsmenge über mehrere aufeinander folgende Messungen des hergestellten Teststreifen in einer Doppelbestimmung mit Goldnanopartikelflächen von jeweils 1,5 cm<sup>2</sup> nach unterschiedlich vielen Anreicherungsdurchgängen. Jede Anreicherung erfolgte für 5 min bei einer Hg<sup>2+</sup> Konzentration von 20 ng·L<sup>-1</sup> in einem Probenvolumen von 6 mL, rühren mit 230 rpm und anschließender Vermessung mittels AFS. Die Ziehgeschwindigkeit für die Silikafilme betrug 2,5 mm s<sup>-1</sup> und die relative Luftfeuchtigkeit während des Beschichtens etwa 70 %. Die Titandioxidfilme wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % hergestellt und bei 50 % für 2 d gealtert. Die entsprechenden Filmdicken der untersuchten Teststreifen betrugen für den Silikafilm etwa 100 nm, für den Titandioxidfilm etwa 90 nm und für den Silikaund Titandioxidteststreifens etwa 190 nm. Modifizierte Abbildung mit 

Abbildung 90: Erhaltene konzentrationsabhängige Anreicherungsergebnisse ohne Goldnanopartikel auf der Substratoberfläche, mit dem Silikafilm (grün) hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und anschließender Kalzinierung, dem Titandioxidfilm (rot) hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 %, anschließendem altern für 2 d bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % und darauf folgender thermischer Behandlung und Kalzinierung und dem Silika-Titandioxidfilm (blau)

Abbildung 92: Konzentrationsabhängige Anreicherung des hergestellten Silikateststreifens, hergestellt mittels Tauchbeschichtung und einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70%, mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche in 6mL Probevolumen für 5 min unter Rühren bei 230 rpm. Dabei sind (A) und (B) aus der gleichen Bedampfungs- aber unterschiedlichen Beschichtungschargen und (C) aus unterschiedlichen Bedampfungs- und Beschichtungschargen. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. et al. Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. Nanomaterials 9, 35  $(2018).^7$ , CC ΒY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.....141

Abbildung 98: Konzentrationsabhängige Messungen mit Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen zwischen 5 ng·L<sup>-1</sup> und 25 ng·L<sup>-1</sup> mit einer Anreicherungszeit von jeweils 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren mit 230 rpm der Teststreifen mit Goldnanopartikeln auf dem Siliziumsubstrat und einem deckenden mesoporösen Silikafilm. Dabei wurden die Teststreifen mit 6 nm dicken Goldflächen zwischen 0 mm<sup>2</sup> und 170 mm<sup>2</sup> bedampft und anschließend für 2 h

Abbildung 99: Konzentrationsabhängige Hg<sup>2+</sup> Anreicherung, dargestellt mit der jeweiligen Goldflächennormierung. mit einer Anreicherungszeit von jeweils 5 min in 6 mL Probevolumen und rühren mit 230 rpm der Teststreifen mit Goldnanopartikeln auf dem Siliziumsubstrat und einem deckenden mesoporösen Silikafilm. Dabei wurden die Teststreifen mit 6 nm dicken Goldflächen zwischen 0 mm<sup>2</sup> und 170 mm<sup>2</sup> bedampft und anschließend für 2 h bei 270 °C behandelt und mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit dem Silikasol beschichtet und für 5 min bei 400 °C kalziniert. Dabei entsprechen die Goldnanopartikelfläche für (A) 150 mm<sup>2</sup>, (B) 115 mm<sup>2</sup>, (C) 90 mm<sup>2</sup>, (D) 75 mm<sup>2</sup> und für (E) 35 mm<sup>2</sup>. Die Normierung auf die Goldfläche (F) mit 0 mm<sup>2</sup> wurde hier nicht vorgenommen. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>......151

Abbildung 100: Auftragung der erhaltenen Geradensteigungen aus den Hg<sup>2+</sup> konzentrationsabhängigen Messungen für die aufgedampften Goldflächen zwischen 0 mm<sup>2</sup> und 170 mm<sup>2</sup> und anschließender Generierung von Goldnanopartikeln mittels thermischer Behandlung bei 270 °C für 2 h und Aufbringung einer mesoporösen Silikaschicht mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und Kalzinierung für 5 min bei 400 °C. Erstveröffentlichung in Mutschler, A. et al. Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. Nanomaterials 9, 35 (2018).<sup>7</sup> Modifiziert aus Erstveröffentlichung Mutschler, A. et al. Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. Nanomaterials 9, 35 (2018).<sup>7</sup>, CC ΒY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.....152

Abbildung 101: Zeitabhängige Anreicherung des Silikateststreifens in 6 mL Hg<sup>2+</sup> (100 ng·L<sup>-1</sup>) haltigem Reinstwasser unter Rühren bei 230 rpm eines, mit einer 6 nm dicken 1,5 cm<sup>2</sup> aufgedampften Goldfläche und anschließender Behandlung bei 270 °C für 2 h und Beschichtung mit einem mesoporösen Silikafilm mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und anschließender Kalzinierung für 5 min bei 400 °C, hergestellten Teststreifens. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>... 153 Abbildung 102: Zeitabhängige Anreicherung des Silikateststreifens in 6 mL Hg<sup>2+</sup> (100 ng·L<sup>-1</sup>) haltigem Reinstwasser unter Rühren bei 230 rpm eines, mit einer 6 nm dicken 1,5 cm<sup>2</sup> aufgedampften Goldfläche und anschließender Behandlung bei 270 °C für 2 h und Beschichtung mit einem mesoporösen Silikafilm mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit und anschließender Behandlung bei 270 °C für 2 h und Beschichtung mit einem mesoporösen Silikafilm mittels Tauchbeschichtung mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % und anschließender Kalzinierung für 5 min bei 400 °C, hergestellten Teststreifens.

Abbildung 103: Konzentrationsabhängige Anreicherung für die Silika (blau)-, Titandioxid (grün)-, und Titandioxidteststreifen mit 1 h O<sub>3</sub> Behandlung (rot) mit einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> jeweils auf der Substratoberfläche. Der Silikafilm wurde mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % hergestellt und die Titandioxidfilme mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm · s<sup>-1</sup> bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30 % und anschließender Alterung für 2 d bei 50 %. Die Ozonbehandlung erfolgte bei 250 °C für 1h und einem Sauerstofffluss von 12,5 L·h<sup>-1</sup>. Die entsprechenden Filmdicken der untersuchten Teststreifen betrugen für den Silikafilm etwa 100 nm und für den Titandioxidfilm etwa 90 nm. Modifiziert aus Erstveröffentlichung Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic

matter-containing	g freshwaters. Na	anomaterials 1	L <b>1</b> , 1–15 (20	21). <sup>139</sup> Mod	lifizierte
Abbildung,	lizensiert	unter	СС	BY	4.0,
https://creativecc	ommons.org/lice	enses/by/4.0/			156

mit Ziehgeschwindigkeiten von 2,5 mm $\cdot$ s<sup>-1</sup> (blau), 5,5 mm $\cdot$ s<sup>-1</sup> (rot) und 7,5 mm·s<sup>-1</sup> (grün) auf einem Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikeln generiert aus einer etwa 6 nm dicken Goldschicht und anschließender Behandlung bei 270°C für 2 h. Die Anreicherung wurde mit verschiedenen Quecksilberkonzentrationen unter Rühren bei 230 rpm und einer Anreicherungszeit 5 min durchgeführt. von Diese Anreicherungsuntersuchungen wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit<sup>132</sup> von Simon Ludwig Schimana und unter Betreuung durch Vivian Stock und Prof. Dr. Kerstin Leopold an der Universität Ulm durchgeführt. Modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Vivian Stock.<sup>a</sup>......184

Abbildung 110: Benetzungsverhalten der hergestellten Titandioxidtestreifen mit Goldnanopartikeln auf dem Siliziumsubstrat mit (a) nicht aktiviertem, (b) aktiviertem und (c) vorne aktiviertem und hinten nicht aktiviertem Titandioxidteststreifen. Die Aktivierung erfolgte unter einer UV-Lampe......184 Abbildung 111: Kontaktwinkel auf den Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikel auf dem Siliziumwafersubstrat in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit unter der UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm. Dafür wurde der Kontaktwinkel von Wasser auf dem Titandioxidfilm nach Aktivierungszeiten von 0 s, 20 s, 40 s, 60 s, 80 s, 100 s, 120 s, 180 s, 240 s, 300 s und 600 s untersucht. Hierfür wurde ein 7 µL großer Tropfen auf dem Teststreifen platziert und fotografiert. Nach der Aufnahme des entsprechenden Bildes wurde der Wassertropfen vorsichtig mit etwas Zellstoff aufgenommen, der Teststreifen getrocknet und anschließend weiter aktiviert. Dabei wurde die Zeit der Aktivierung wieder von vorne gezählt, wodurch sich eine Abbildung 112: Kontaktwinkel eines 7 µL großen Wassertropfens auf einem Titandioxidfilm zu unterschiedlichen Aktivierungszeiten unter der UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm mit a) 0 s, b) 20 s, c) 40 s, d) 60 s, Abbildung 113:Erhaltene zeitabhängige Kontaktwinkel für (a) Si-Substrat, (b) Si-Substrat mit Goldnanopartikeln, (c) Silikafilm, (d) Silikafilm mit Titandioxidfilm, Goldnanopartikeln, (e) (f) Titandioxidfilm mit Goldnanopartikeln, (g) Silika-Titandioxidfilm, (h) Silika-Titandioxidfilm nach Behandlung unter der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm nach unterschiedlichen Zeiten. Dabei ist der erhaltene linke, rechte und gemittelte Kontaktwinkel dargestellt. ..... 188

Abbildung 120: 10 %iges SDS-Page Gel zur Untersuchung der Proteinadsorption nach 24 h Behandlung in einer 10 % FCS in PBS Lösung bei 37 °C und überkopf rühren und anschließender Ablösung der fest adsorbierten Proteine auf den jeweiligen Teststreifen mit 1 mL 10 %iger SDS-Puffer für 1 h überkopf rühren. Danach wurde der SDS-Überstand abgezogen und jeweils 40 µL der Proben mit 8 µL Laemmlipuffer versetzt. Weiter wurden 2,5 µL des 100 %igen FCS mit 18,8 µL 10 %igem SDS-Puffer und 9 µL Laemmlipuffer und 100µL des 10 %igen SDS-Puffers mit 20 µL Laemmlipuffer vermischt. Zuletzt wurden 200 µL Laemmlipuffer mit 1000 µL upper buffer vermischt. Alle Gemische, bis auf den Laemmlipuffer mit upper buffer, wurden anschließend in einen Heizblock bei 95 °C für 5–10 min behandelt und anschließend auf das Gel aufgebracht....197

Abbildung 121: 10 %iges SDS-Page Gel zur Untersuchung der Proteinadsorption nach 24 h Behandlung in einer 10 % FCS in PBS Lösung bei 37 °C und überkopf rühren und anschließender Ablösung der fest adsorbierten Proteine auf den jeweiligen Teststreifen mit 1 mL 10 %iger SDS-Puffer für 1 h überkopf rühren. Danach wurde der SDS-Überstand abgezogen und jeweils 40  $\mu$ L der Proben mit 8  $\mu$ L Laemmlipuffer versetzt. Weiter wurden 2,5  $\mu$ L des 100 %igen FCS mit 18,8  $\mu$ L 10 %igem SDS-Puffer und 9  $\mu$ L Laemmlipuffer und 100 $\mu$ L des 10 %igen SDS-Puffers mit 20  $\mu$ L Laemmlipuffer vermischt. Zuletzt wurden 200  $\mu$ L Laemmlipuffer mit 1000  $\mu$ L upper buffer vermischt. Alle Gemische, bis auf den Laemmlipuffer mit upper buffer, wurden anschließend in einen Heizblock bei 95 °C für 5–10 min behandelt und anschließend auf das Gel aufgebracht.... 198

Abbildung 122: Mittels UV-VIS Untersuchung erhaltene Kalibriergerade mit acht Messpunkten unterschiedlicher Konzentrationen von FCS in PBS zur

Abbildung 126: Weitwinkeldiffraktogramm für den Silikafilm mit Goldnanopartikeln mit einem signifikanten 111 Goldreflex bei etwa 38°,

hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % mit der Referenz (blau), nach 30 Zyklen (orange), nach 60 Zyklen (grau) und nach 90 Zyklen (gelb). Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt Dreifachmessung und 25 ppt mit einer pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem 111 Goldreflex zuzuordnen, die x-Achsenverschiebung wurde für jede Auswertung darauf angepasst und die Intensität auf den Si-Reflex bei etwa 69° auf die höchste Intensität aller Messdurchgänge normiert.......202

Abbildung 127: Kleinwinkeldiffraktogramm für den Titandioxidfilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem altern für 2 d bei 50 % mit der Referenz (blau), nach 30 Zyklen (orange), nach 60 Zyklen und nach 90 (grau) Zyklen (gelb). Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und Dreifachmessung 25 ppt mit einer pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt. In einer Doppelbestimmung durchgeführt. 203

Abbildung 128: Weitwinkeldiffraktogramm mit einem signifikantem 111 Goldreflex für den Titandioxidfilm mit einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem altern für 2 d bei 50 % mit der Referenz (blau), nach 30 Zyklen (orange), nach 60 Zyklen (grau) und nach 90 Zyklen (gelb). Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem 111 Goldreflex zuzuordnen, die x-

Abbildung 129: Kleinwinkeldiffraktogramm für den Silika- Titandioxidfilm mit Goldnanopartikeln hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % für den Silikafilm und anschließender Beschichtung mit dem Titandioxidfilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem Altern für 2 d bei etwa 50 % mit der Referenz (blau), nach 30 Zyklen (orange), nach 60 Zyklen (grau) und nach 90 Zyklen (gelb). Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm und Hg<sup>2+</sup> Konzentrationen von 5 ppt, 10 ppt, 15 ppt, 20 ppt und 25 ppt mit einer Dreifachmessung pro Konzentration und Kalibrierdurchgang. Nach jeweils zwei Kalibrierdurchgängen wurden die XRD-Untersuchungen durchgeführt. In einer Doppelbestimmung 

Abbildung 130: Weitwinkeldiffraktogramm mit einem signifikantem 111 Goldreflex für den Silika-Titandioxidfilm mit einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm<sup>2</sup> hergestellt mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % für den Silikafilm und Beschichtung anschließender mit dem Titandioxidfilm mit einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 mm·s<sup>-1</sup> und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 30 % und anschließendem Altern für 2 d bei etwa 50 % mit der Referenz (blau), nach 30 Zyklen (orange), nach 60 Zyklen (grau) und nach 90 Zyklen (gelb). Die entsprechenden Anreicherungsbedingungen beliefen sich auf 5 min in 6 mL Probevolumen und Rühren bei 230 rpm. Dabei ist der Reflex bei etwa 38,1° dem 111 Goldreflex zuzuordnen, die x-Achsenverschiebung wurde für jede Auswertung darauf angepasst und die Intensität auf den Si-Reflex bei etwa Abbildung 131: Erhaltene Spektren für die Titandioxidfilme ohne 

Abbildung 132: Erhaltenes Spektrum für die Titandioxidfilme ohne					
Goldnanopartikel					
Abbildung 133: Erhaltene Spektren für die Titandioxidfilme mit					
Goldnanopartikel für zwei Messpunkte auf dem Teststreifen210					
Abbildung 134: Erhaltenes Spektrum für die Titandioxidfilme mit					
Goldnanopartikel211					
Abbildung 135: Erhaltene Spektren für die Silika-Titandioxidfilme ohne					
Goldnanopartikel für zwei Messpunkte auf dem Teststreifen212					
Abbildung 136: Erhaltenes Spektrum für die Silika-Titandioxidfilme ohne					
Goldnanopartikel213					
Abbildung 137: Erhaltene Spektren für die Silika-Titandioxidfilme mit					
Goldnanopartikel für zwei Messpunkte auf dem Teststreifen					
Abbildung 138: Erhaltenes Spektrum für die Silika-Titandioxidfilme mit					
Goldnanopartikel215					
Abbildung 139: Zur Bedampfung mit Gold verwendete Aufdampflehre. Dabei					
sind 18 zugesägte Substrate mit einer Größe von 4 cm x 0,5 cm nebeneinander					
platzierbar und die erhaltenen Bedampfungsfläche belief sich auf etwa 1,5 cm <sup>2</sup> .					
Der Auflagebereich am oberen Ende beträgt etwa 1 cm und wurde nicht					
bedampft, damit konnten die erhaltenen Teststreifen in diesem Bereich mit der					
Pinzette gehalten und bei der Tauchbeschichtung befestigt werden. Die					
Aufdampflehre wurde in Zusammenarbeit mit Rudolf Rösch an der Universität					
Ulm entwickelt und hergestellt217					
Abbildung 140: Einspannhilfe zum gleichzeitigen Einbringen von vier					
Substraten in den Eintauchbeschichter. Die Einspannhilfe wurde in					
Zusammenarbeit mit Sven Daboss an der Universität Ulm entworfen und					
gefertigt					

Abbildung 141: Aufnahmen des verwendeten Aufbaus zum Altern der titandioxidhaltigen Filme. Dabei wurde das Gefäß mit der benötigten Luftfeuchtigkeit mit Hilfe des während der Tauchbeschichtung verwendeten

Regulationssystems geflutet. Anschließend wurde das Gefäß dicht verschle	ossen
und die kritischen Stellen mit Parafilm abgedichtet.	219

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen vii
Tabelle 2: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Probenbezeichnung, wenn nicht anders beschrieben und deren Erklärungen
Tabelle 3: Partialladungen der unterschiedlichen Spezien. In Anlehnung an Brinker, J. C. & Scherer, G. W. SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of
Sol-Gel Processing. (Academic Press Inc., 1990). <sup>14</sup> 4
Tabelle 4: Zusammensetzung der einzelnen Reaktionsgemische
Tabelle 5: Zusammenstellung der erhaltenen θ-Werte der drei Reflexe, deren mittels Bragg-Gleichung berechneten Netzebenenabstände und das Verhältnis der Netzebenenabstände63
Tabelle 6: Verwendete Chemikalien und Einsatzmengen zur Herstellung der      12%igen SDS-Gele      171
Tabelle 7: Übersicht der in dieser Arbeit verwendete Chemikalien173
Tabelle 8: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Geräte177
Tabelle 9: Zusammenstellung der relevantesten Kleinwinkelergebnisse abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit181
Tabelle 10: Übersicht der Aktivierungszeiten unter der UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm und den entsprechend erhaltenen Kontaktwinkeln für die Titandioxidteststreifen mit Goldnanopartikeln auf der
Tabelle 11: Erhaltene Kontaktwinkel für das Siliziumsubstrat ohne Goldnanopartikel einer zeitabhängigen Behandlung unter der UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm189
Tabelle 12: Erhaltene Kontaktwinkel für das Siliziumsubstrat mit Goldnanopartikel einer zeitabhängigen Behandlung unter der UV-Lampe mit
einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm189

Tabellenverzeichnis

Tabelle 15:ErhalteneKontaktwinkelfürdenTitandioxidfilmohneGoldnanopartikel auf dem Substrat einer zeitabhängigen Behandlung unter derUV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm191

Tabelle 16:ErhalteneKontaktwinkelfürdenTitandioxidfilmmitGoldnanopartikel auf dem Substrat einer zeitabhängigen Behandlung unter derUV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm191

Tabelle 19: Übersicht der erhaltenen Kontaktwinkel mit entsprechenderStandardabweichung zur Bestimmung der Deaktivierungszeit nach einerAktivierung der Teststreifen mit Hilfe einer UV-Lampe mit einer Wellenlängevon 254 nm und 366 nm193

Tabelle 20:ZusammengefassteErgebnissederKontaktwinkelzurProteinadsorption nach 24 h bei 37 °C in einer 10 % FCS in PBS Lösung alsDoppelbestimmung201

Tabelle 21: Übersicht der Reflexe der Kleinwinkeluntersuchung für denSilikateststreifen mit einer Goldnanopartikelfläche von etwa 1,5 cm² in einerDoppelbestimmungnachunterschiedlichoftdurchlaufenenAnwendungszyklen206

Tabelle 22: Zusammenfassung der Goldkristallitgrößen nach 30, 60 und 90Anwendungsdurchgängen für die verschiedenen Teststreifen in einerDoppelbestimmung207Tabelle 23: Übersicht der mit Hilfe der Bragg-Gleichung berechnetenNetzebenenabstände in Abhängigkeit der entsprechenden Winkel aus denerhaltenen Diffraktogrammen207

## 10 Literaturverzeichnis

- 1. Kroke, E. Precursortechnik-Molekülchemische Konzepte zur Darstellung nicht-oxidischer, keramischer Materialien durch Sol-Gel-Verfahren und Hochdrucksynthesen. (TENEA Verlag für Medien, 2004).
- Mamaeva, V., Sahlgren, C. & Lindén, M. Mesoporous silica nanoparticles in medicine-Recent advances. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 65, 689–702 (2013).
- Rosenholm, J. M. *et al.* Targeting of porous hybrid silica nanoparticles to cancer cells. *ACS Nano* 3, 197–206 (2009).
- Rosenholm, J. M., Sahlgren, C. & Lindén, M. Towards multifunctional, targeted drug delivery systems using mesoporous silica nanoparticles -Opportunities & challenges. *Nanoscale* 2, 1870–1883 (2010).
- Tang, L. & Cheng, J. Nonporous silica nanoparticles for nanomedicine application. *Nano Today* 8, 290–312 (2013).
- Mekaru, H., Lu, J. & Tamanoi, F. Development of mesoporous silicabased nanoparticles with controlled release capability for cancer therapy. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **95**, 40–49 (2015).
- Mutschler, A. *et al.* Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible monitoring of mercury traces in water. *Nanomaterials* 9, 35 (2018).
- Wang, F., Yang, J. & Wu, K. Mesoporous silica-based electrochemical sensor for sensitive determination of environmental hormone bisphenol A. Anal. Chim. Acta 638, 23–28 (2009).
- Métivier, R., Leray, I., Lebeau, B. & Valeur, B. A mesoporous silica functionalized by a covalently bound calixarene-based fluoroionophore for selective optical sensing of mercury(II) in water. *J. Mater. Chem.* 15, 2965–2973 (2005).
- 10. Bearzotti, A., Bertolo, J. M., Innocenzi, P., Falcaro, P. & Traversa, E. Humidity sensors based on mesoporous silica thin films synthesised by

block copolymers. J. Eur. Ceram. Soc. 24, 1969–1972 (2004).

- Dave, B. C., Dunn, B., Valentine, J. S. & Zink, J. I. Sol-Gel Encapsulation Methods for Biosensors. *Anal. Chem.* 66, 1120A-1127A (1994).
- Ehlert, N., Mueller, P. P., Stieve, M., Lenarz, T. & Behrens, P. Mesoporous silica films as a novel biomaterial: Applications in the middle ear. *Chem. Soc. Rev.* 42, 3847–3861 (2013).
- Chiang, Y. C. *et al.* A mesoporous silica biomaterial for dental biomimetic crystallization. *ACS Nano* 8, 12502–12513 (2014).
- 14. Brinker, J. C. & Scherer, G. W. SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. (Academic Press Inc., 1990).
- Hench, L. L. & West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* 90, 33–72 (1990).
- Li, Y., Hagen, J., Schaffrath, W., Otschik, P. & Haarer, D. Titanium dioxide films for photovoltaic cells derived from a sol gel process. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 56, 167–174 (1999).
- Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T. & Yabuki, M. Silica-alumina catalyst with bimodal pore structure prepared by phase separation in sol-gel process. J. Catal. 200, 197–202 (2001).
- 18. Wu, G. S. *et al.* Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process. *Solid State Commun.* **134**, 485–489 (2005).
- Chen, D. Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 68, 313–336 (2001).
- Lu, Y. Herstellung mesoporöser Materialien mithilfe von Tensid-Templaten: von anorganischen über hybride zu organischen Strukturen. Angew. Chemie 118, 7826–7829 (2006).
- Venkateswara Rao, A., Wagh, P. B., Haranath, D., Risbud, P. P. & Kumbhare, S. D. Influence of temperature on the physical properties of TEOS silica xerogels. *Ceram. Int.* 25, 505–509 (1999).
- 22. Kimura, T., Nojiri, Y., Konishi, G. I. & Nakamoto, Y. Preparation of a new

class of Polynaphthalene. Polym. Prepr. Japan 54, 414 (2005).

- Latthe, S. S., Imai, H., Ganesan, V., Kappenstein, C. & Rao, A. V. Optically transparent superhydrophobic TEOS-derived silica films by surface silylation method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 53, 208–215 (2010).
- Tanaka, S., Tate, M. P., Nishiyama, N., Ueyama, K. & Hillhouse, H. W. Structure of mesoporous silica thin films prepared by contacting PEO 106-PPO 70-PEO 106 films with vaporized TEOS. *Chem. Mater.* 18, 5461– 5466 (2006).
- Ogawa, M. Formation of Novel Oriented Transparent Films of Layered Silica-Surfactant Nanocomposites. J. Am. Chem. Soc. 116, 7941–7942 (1994).
- 26. Doshi, D. A. *et al.* Peering into the self-assembly of surfactant templated thin-film silica mesophases. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11646–11655 (2003).
- Gibaud, A. *et al.* Evaporation-controlled self-assembly of silica surfactant mesophases. *J. Phys. Chem. B* 107, 6114–6118 (2003).
- Zhao, B. D. *et al.* Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures \*\*. *Adv. Mater.* **10**, 1380–1385 (1998).
- Tiberg, F. & Landgren, M. Characterization of Thin Nonionic Surfactant Films at the Silica/Water Interface by Means of Ellipsometry. *Langmuir* 9, 927–932 (1993).
- Miyata, H., Noma, T., Watanabe, M. & Kuroda, K. Preparation of mesoporous silica films with fully aligned large mesochannels using nonionic surfactants. *Chem. Mater.* 14, 766–772 (2002).
- Bohorquez, M., Koch, C., Trygstad, T. & Pandit, N. A Study of the Temperature-Dependent Micellization of Pluronic F127. 40, 34–40 (1999).
- 32. Miguel, M. da G. & Burrows, H. D. *Progress in Colloid and Polymer Science-Trends in Colloid and Interface Science XVI*. (Springer, 2004).
- 33. Butt, A. M. et al. In Vitro Characterization of Pluronic F127 and D--

Tocopheryl Polyethylene Glycol 1000 Succinate Mixed Micelles as Nanocarriers for Targeted Anticancer-Drug Delivery. *J. Nanomater.* **112**, (2012).

- Zhao, D. *et al.* Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures \*\*. *Adv. Mater.* 10, 1380–1385 (1998).
- Singh, V., Khullar, P., Dave, P. N. & Kaur, N. Micelles, mixed micelles, and applications of polyoxypropylene (PPO) -polyoxyethylene (PEO) polyoxypropylene (PPO) triblock polymers. *Int. J. Ind. Chem.* 4:12, 1–18 (2013).
- Löser, C. & Rüssel, C. Effect of additives on the structure of SiO2 sol-gel spray coatings. *Glas. Ber. Glas. Sci. Technol.* 73, 270–275 (2000).
- Huang, P.-K., Yeh, J.-W., Shun, T.-T. & Chen, S.-K. Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating. *Adv. Eng. Mater.* 6, 74–78 (2004).
- Xia, G. *et al.* Spin coating nanopatterned multielemental materials via self-assembled nanotemplates. *Nanotechnology* 20, 2039–2045 (2009).
- Bornside, D. E., Macosko, C. W. & Scriven, L. E. Spin coating: Onedimensional model. J. Appl. Phys. 66, 5185–5193 (1989).
- 40. Nishiyama, N., Tanaka, S., Egashira, Y., Oku, Y. & Ueyama, K. Enhancement of structural stability of mesoporous silica thin films prepared by spin-coating. *Chem. Mater.* **14**, 4229–4234 (2002).
- 41. Brinker, C. J. & Hurd, A. J. Fundamentals of sol-gel dip-coating. *J. Phys. III*4, 1231–1242 (1994).
- 42. Lu, Y. *et al.* Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature* **389**, 364–368 (1997).
- Sonawane, R. S., Hegde, S. G. & Dongare, M. K. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol–gel dip coating. *Mater. Chem. Phys.* 77, 744–750 (2002).
- 44. Faustini, M., Louis, B., Albouy, P. A., Kuemmel, M. & Grosso, D.

Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions. J. Phys. Chem. C 114, 7637–7645 (2010).

- Schmidt, H. K. Das Sol-Gel-Verfahren. Chemie Unserer Zeit 3, 176–184 (2001).
- Crepaldi, E. L. *et al.* Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO2. *Am. Chem. Soc.* **125**, 9770–9786 (2003).
- Grosso, D., Babonneau, F., Soler-Illia, G. J. d. A. A., Albouy, P. A. & Amenitsch, H. Phase transformation during cubic mesostructured silica film formation. *Chem. Commun.* 2, 748–749 (2002).
- Naik, S. P., Yamakita, S., Ogura, M. & Okubo, T. Studies on mesoporous silica films synthesized using F127, a triblock co-polymer. *Microporous* ans Mesoporous Mater. **75**, 51–59 (2004).
- 49. Tate, M. P., Eggiman, B. W., Kowalski, J. D. & Hillhouse, H. W. Order and orientation control of mesoporous silica films on conducting gold substrates formed by dip-coating and self-assembly: A grazing angle of incidence small-angle X-ray scattering and field emission scanning electron microscopy study. *Langmuir* **21**, 10112–10118 (2005).
- Cagnol, F. *et al.* Humidity-controlled mesostructuration in CTABtemplated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state. *J. Mater. Chem.* **13**, 61–66 (2003).
- Innocenzi, P. *et al.* One-pot self-assembly of mesostructured silica films and membranes functionalised with fullerene derivatives. *J. Mater. Chem.* 14, 1838–1842 (2004).
- Müller, C. M., Mornaghini, F. C. F. & Spolenak, R. Ordered arrays of faceted gold nanoparticles obtained by dewetting and nanosphere lithography. *Nanotechnology* 19, (2008).
- Tesler, A. B. *et al.* Tunable Localized Plasmon Transducers Prepared by Thermal Dewetting of Percolated Evaporated Gold Films. *J. Phys. Chem. C* 115, 24642–24652 (2011).

- Thompson, C. V. Solid-State Dewetting of Thin Films. Annu. Rev. Mater. Res. 42, 399–434 (2012).
- Burkhardt, M. *et al.* TITANDIOXID-Leitsubstanz Für Nanopartikel Im Deponie-Sickerwasser. *Aqua Gas* 12, 40–47 (2015).
- Vormoor, M. Untersuchungen zur Superhydrophilie von Titandioxid-Beschichtungen. Göttingen, Cuvillier Verlag (2012). doi:10.1515/9783110963533.1.
- 57. Brock, T., Groteklaes, M., Mischke, P. & Strehmel, B. *Lehrbuch der Lacktechnologie*. (Vincentz Network, Hanover, Germany, 2017).
- 58. Dürr, M. *et al.* Low-temperature fabrication of dye-sensitized solar cells by transfer of composite porous layers. *Nat. Mater.* **4**, 607–611 (2005).
- Mora-Seró, I. & Bisquert, J. Breakthroughs in the development of semiconductor-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 3046–3052 (2010).
- Wöhrle, D. & Hild, O. R. Energie der Zukunkt-Organische Solarzellen.
  *Chemie Unserer Zeit* 44, 174–189 (2010).
- Van Oeteren, K. A. Korrosionsschutz von Stahl durch Anstriche II\*. 967– 971 (1968).
- Yu, Z. *et al.* Preparation of graphene oxide modified by titanium dioxide to enhance the anti-corrosion performance of epoxy coatings. *Surf. Coatings Technol.* 276, 471–478 (2015).
- 63. Sakthivel, S. & Kisch, H. Tageslicht-Photokatalyse durch Kohlenstoffmodifiziertes Titandioxid. *Angew. Chemie* **115**, 5057–5060 (2003).
- Mitoraj, D. & Kisch, H. Zur Natur von Stickstoff-modifiziertem Titandioxid für die Photokatalyse mit sichtbarem Licht. *Angew. Chemie* 120, 10123– 10126 (2008).
- Hustert, K. & Moza, P. N. Photokatalytischer Abbau von Phthalaten an Titandioxid in wässriger Phase. *Chemoshere* 17, 1751–1754 (1988).
- 66. Neinhuis, C. et al. Reinigen mit Licht und Regen: Photokatalyse und

selbstreinigende Beschichtungen. *Chemie Unserer Zeit* **48**, 92–100 (2014).

- 67. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* 48, 53–229 (2003).
- Knoll, H., Kühnhold, U. & Jahr, K. F. Über die Stabilität des Anatas. *Kurze* Orig. 394 (1957).
- Qi, F., Moiseev, A., Deubener, J. & Weber, A. P. Herstellung und Charakterisierung von hoch-reaktiven und temperaturstabilen Anatas (TiO2) -Nanopartikeln für photokatalytische Anwendungen. *Chemie Ing. Tech.* 86, 245–252 (2014).
- 70. Knoll, H. & Jahr, K. F. Zur Bildung von Brookit. *Kurze Orig.* 48, 44 (1961).
- 71. Winkler, J. *Titandioxid*. (Vincentz Network, Hanover, Germany, 2013).
- Tang, H., Berger, H., Schmid, P. E. & Lévy, F. Photoluminescence In TiO2 Anatase Single Crystals. *Solid State Commun.* 87, 847–850 (1993).
- Fujishima, A., Rao, T. N. & Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. J. Photochem. Photobiol. C 1, 1–21 (2000).
- 74. Ramamurthy, V. & Schanze, S., K. *Semiconductor Photochemistry and Photophysics*. (Marcel Dekker, Inc., 2003).
- Mills, A. & Hunte, S. Le. An overview of semiconductor photocatalysis. J. Photochem. Photobiol. C 108, 1–35 (2000).
- Wang, X.-P., Yu, Y., Hu, X.-F. & Gao, L. Hydrophilicity of TiO 2 films prepared by liquid phase deposition. *Thin Solid Films* **371**, 148–152 (2000).
- Miyauchi, M., Nakajima, A., Hashimoto, K. & Watanabe, T. A Highly Hydrophilic Thin Film Under 1 | W/cm 2. *Adv. Mater.* 12, 1923–1927 (2000).
- Yu, J. C., Ho, W., Lin, J., Yip, H. & Wong, P. K. Photocatalytic Activity, Antibacterial Effect, and Photoinduced Hydrophilicity of TiO 2 Films Coated on a Stainless Steel Substrate. *Environ. Sci. Technol* 37, 2296–

2301 (2003).

- Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M. & Koizumi, S. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. 351, 260–263 (1999).
- Henderson, M. A. Structural Sensitivity in the Dissociation of Water on TiO 2 Single-Crystal Surfaces. *Langmuir* 12, 5093–5098 (1996).
- Carp, O., Huisman, C. L. & Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. 32, 33–177 (2004).
- Guan, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO2/SiO2 films. *Surf. Coatings Technol.* **191**, 155– 160 (2005).
- Leopold, K., Foulkes, M. & Worsfold, P. Analytica Chimica Acta Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters — A review. *Anal. Chim. Acta* 663, 127–138 (2010).
- Mutter, J., Naumann, J., Schneider, R. & Walach, H. Quecksilber und Alzheimer-erkrankung. *Fortschritte der Neurol. Psychiatr.* 75, 528–540 (2007).
- Kośmider, S. Untersuchungen über den toxischen wirkungsmechanismus des metallischen quecksilbers. *Int. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg.* 21, 282–314 (1965).
- Tölg, G. & Lorenz, I. Quecksilber ein Problemelement für den Menschen?? *Chemie unserer Zeit* 11, 150–156 (1977).
- Bernhoft, R. A. Mercury toxicity and treatment: A review of the literature. *J. Environ. Public Health* 2012, (2012).
- Moreno-Jiménez, E. *et al.* Mercury bioaccumulation and phytotoxicity in two wild plant species of Almadén area. *Chemosphere* 63, 1969–1973 (2006).
- 89. Harms, U. & Claußen, T. Radioökologie-Neue Erkenntnisse über die Kontamination von Fischen der südlichen Nordsee mit Cadmium, Blei

und Quecksilber. J. Food Sci. 30, 139–146 (1987).

- Leopold, K., Foulkes, M. & Worsfold, P. J. Preconcentration techniques for the determination of mercury species in natural waters. *Trends Anal. Chem.* 28, 426–435 (2009).
- Lisha, K. P., Anshup & Pradeep, T. Towards a practical solution for removing inorganic mercury from drinking water using gold nanoparticles. *Gold Bull.* 42, 144–152 (2009).
- Zierhut, A., Leopold, K., Harwardt, L. & Schuster, M. Talanta Analysis of total dissolved mercury in waters after on-line preconcentration on an active gold column. *Talanta* 81, 1529–1535 (2010).
- Rocha, F. R. P., Nóbrega, J. A. & Filho, O. F. Flow analysis strategies to greener analytical chemistry. An overview. *Green Chem.* 3, 216–220 (2001).
- 94. Poornima, V., Alexandar, V., Iswariya, S., Perumal, P. T. & Uma, T. S. Gold nanoparticle-based nanosystems for the colorimetric detection of Hg2+ ion contamination in the environment. *RSC Adv.* 6, 46711–46722 (2016).
- Li, J. *et al.* Fluorescence turn-on detection of mercury ions based on the controlled adsorption of a perylene probe onto the gold nanoparticles<sup>†</sup>.
  *Analyst.* 141, 346–351 (2016).
- Rex, M., Hernandez, F. E. & Campiglia, A. D. Pushing the Limits of Mercury Sensors with Gold Nanorods. *Anal. Chem.* 78, 445–451 (2006).
- Schlathauer, M., Friedland, J., Lindén, M. & Leopold, K. Sustainable and reagent-free mercury trace determination in natural waters using nanogold dipsticks. *Microchem. J.* 147, 253–262 (2019).
- Schlathauer, M., Reitsam, V., Schierl, R. & Leopold, K. A new method for quasi-reagent-free biomonitoring of mercury in human urine. *Anal. Chim. Acta* 965, 63–71 (2017).
- Beck, M., Mandal, T., Buske, C. & Lindén, M. Serum Protein Adsorption Enhances Active Leukemia Stem Cell Targeting of Mesoporous Silica Nanoparticles. ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 18566–18574 (2017).

- Yildirim, A., Ozgur, E. & Bayindir, M. Impact of mesoporous silica nanoparticle surface functionality on hemolytic activity, thrombogenicity and non-specific protein adsorption. *J. Mater. Chem. B* 1, 1909–1920 (2013).
- Clemments, A. M., Muniesa, C., Landry, C. C. & Botella, P. Effect of surface properties in protein corona development on mesoporous silica nanoparticles. *RSC Adv.* 4, 29134–29138 (2014).
- 102. Czeslik, C. Erwünschte und unerwünschte Proteinadsorption an festen Grenzflächen. *Chem. Unserer Zeit* **40**, 238–245 (2006).
- 103. Yoon, J. Y., Kim, J. H. & Kim, W. S. The relationship of interaction forces in the protein adsorption onto polymeric microspheres. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **153**, 413–419 (1999).
- 104. Wei, Q. et al. Wechselwirkungen von Proteinen mit Polymerbeschichtungen und Biomaterialien. Angew. Chemie 126, 8138– 8169 (2014).
- Wahlgren, M. & Arnebrant, T. Protein adsorption to solid surfaces.
  TIBTECH 9, 201–208 (1991).
- Jaeger, P. T. & Eggers, R. Benetzung von Kontaktflächen mit fluiden Phasen unter erhöhten Drücken. *Chemie Ing. Tech.* 66, 390–393 (1994).
- 107. Palzer, S., Hiebl, C., Sommer, K. & Lechner, H. Einfluss der Rauhigkeit einer Feststoffoberfläche auf den kontaktwinkel. *Chemie-Ingenieur-Technik* 73, 1032–1038 (2001).
- Zierhut, A., Leopold, K., Harwardt, L., Worsfold, P. & Schuster, M. Activated gold surfaces for the direct preconcentration of mercury species from natural waters. J. Anal. At. Spectrom. 24, 767–774 (2009).
- 109. Monteiro, L. R., Costa, V., Furness, R. W. & Santos, R. S. Mercury concentrations in prey fish indicate enhanced bioaccumulation in mesopelagic environments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 141, 21–25 (1996).
- Harada, M. Congenital Minamata disease: Intrauterine methylmercury poisoning. *Teratology* 18, 285–288 (1978).

- Fujiki, M. & Tajima, S. The pollution of Minamata Bay by mercury. *Water* Sci. Technol. 26, 133–140 (1992).
- 112. Eto, K. Minamata disease. Neuropathology 20, 14–19 (2000).
- 113. Hänle, M. Wachstum von mesoporösen Silikananopartikeln auf goldbedampften Siliziumwafern mit unterschiedlichen Oberflächenfunktionalisierungen. (Universität Ulm, 2018).
- Gothe, P. K., Gaur, D. & Achanta, V. G. Mptms self-assembled monolayer deposition for ultra-thin gold films for plasmonics. *J. Phys. Commun.* 2, 0–6 (2018).
- Vakarelski, I. U., McNamee, C. E. & Higashitani, K. Deposition of silica nanoparticles on a gold surface via s self-assembled monolayer of (3mercaptopropyl)trimethoxysilane. *Physicochem. Eng. Asp.* 295, 16–20 (2007).
- 116. Pélisson, C. H. *et al.* Grafted polymethylhydrosiloxane on hierarchically porous silica monoliths: A new path to monolith-supported palladium nanoparticles for continuous flow catalysis applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 406–412 (2017).
- Raza, M. A., Kooij, E. S., van Silfhout, A., Zandvliet, H. J. W. & Poelsema,
  B. Novel, highly selective gold nanoparticle patterning on surfaces using pure water. *J. Colloid Interface Sci.* 364, 304–310 (2011).
- Moitra, N. *et al.* Surface functionalization of silica by Si-H activation of hydrosilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11570–11573 (2014).
- Huber, J. et al. Nanogold-Decorated Silica Monoliths as Highly Efficient Solid-Phase Adsorbent for Ultratrace Mercury Analysis in Natural Waters. Anal. Chem. 87, 11122–11129 (2015).
- 120. Mahl, D. Synthese, Löslichkeit und Stabilität von Gold- Nanopartikeln in biologischen Medien, Dissertation, Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen. *Dissertation* (2011).
- 121. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Whyman, R. Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid

System. J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. 801-802 (1994).

- 122. Kannan, P. & Abraham John, S. Synthesis of mercaptothiadiazolefunctionalized gold nanoparticles and their self-assembly on Au substrates. *Nanotechnology* **19**, 1–10 (2008).
- Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Seeding growth for size control of 5-40 nm diameter gold nanoparticles. *Langmuir* 17, 6782–6786 (2001).
- 124. Vasilikogiannaki, E., Titilas, I., Vassilikogiannakis, G. & Stratakis, M. cis-Semihydrogenation of alkynes with amine borane complexes catalyzed by gold nanoparticles under mild conditions. *Chem. Commun.* **51**, 2384– 2387 (2015).
- Song, J., Kim, D. & Lee, D. Size control in the synthesis of 1-6 nm gold nanoparticles via solvent-controlled nucleation. *Langmuir* 27, 13854– 13860 (2011).
- 126. Ristig, S. Bimetallische Silber-Gold-Nanopartikel Synthese, Charakterisierung und zellbiologische Untersuchungen, Dissertation, Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen. 217 (2014).
- 127. Hilleringmann, U. *Silizium-Halbleitertechnologie*. (B.G. Teubner Stuttgart Leipzig, 1999).
- 128. MicroChemicals. Fotolithografie Theorie und Anwendung von Fotolacken, Entwicklern, Ätzchemikalien und Lösemitteln. 6–116 (2012).
- 129. Ebert, L. Mesoporöse Titandioxidfilme über Goldfilmen und kubisch geordnete, mesoporöse Silikafilme über Goldkolloiden zur Quecksilberanalyse in Wasser, Masterarbeit im Studiengang Chemie, Universität Ulm. (2015).
- Björk, E. M., Söderlind, F. & Odén, M. Single-pot synthesis of ordered mesoporous silica films with unique controllable morphology. *J. Colloid Interface Sci.* 413, 1–7 (2014).
- 131. Crepaldi, E. L. *et al.* Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to

Mesoporous. 125, 9770–9786 (2003).

- 132. Schimana, S. L. Einfluss der SiO2-Schichtdicke auf die Anreicherung von Quecksilber auf nanogoldbasierten Teststreifen, Bachelorarbeit im Institut für Analytische und Bioanalytische Chemie der Universität Ulm bei Prof. Dr. Kerstin Leopold. (2019).
- Chen, D. *et al.* Anionic surfactant induced mesophase transformation to synthesize highly ordered large-pore mesoporous silica structures. *J. Mater. Chem.* 16, 1511–1519 (2006).
- 134. Ivanova, R., Lindman, B. & Alexandridis, P. Evolution in structural polymorphism of Pluronic F127 poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) block copolymer in ternary systems with water and pharmaceutically acceptable organic solvents: From `glycols' to `oils'. *Langmuir* 16, 9058–9069 (2000).
- 135. Pang, J. *et al.* Mesoporous silica with Ia3d cubic structure and good thermal stability. *Chem. Commun.* **4**, 682–683 (2004).
- Chan, Y.-T., Lin, H.-P., Mou, C.-Y. & Liu, S.-T. Ia3d Cubic mesoporous silicas using EO17MA23 diblock copolymers made from ATRP. *Chem. Commun.* 2878–2879 (2002).
- Sujandi, Prasetyanto, E. A., Lee, S.-C. & Park, S.-E. Microwave synthesis of large pored chloropropyl functionalized mesoporous silica with p6mm, Ia-3d, and Im3m structures. *Microporous Mesoporous Mater*. **118**, 134–142 (2009).
- Guo, W., Kim, I. & Ha, C.-S. Highly ordered three-dimensional large-pore periodic mesoporous organosilica with Im3m symmetry. *Chem. Commun.* 2692–2693 (2003) doi:10.1039/b308126e.
- 139. Stock, V., Mutschler, A., Lindén, M. & Leopold, K. Photoactive titanium dioxide films with embedded gold nanoparticles for quantitative determination of mercury traces in humic matter-containing freshwaters. *Nanomaterials* **11**, 1–15 (2021).
- 140. Smarsly, B. et al. Highly crystalline cubic mesoporous TiO2 with 10-nm

pore diameter made with a new block copolymer template. *Chem. Mater.* **16**, 2948–2952 (2004).

- 141. Spizzirri, P. G., Fang, J.-H., Rubanov, S., Gauja, E. & Prawer, S. Nano-Raman spectroscopy of silicon surfaces. *Mater. Sci.* (2010).
- Lee, W. J. & Chang, Y. H. Growth without postannealing of monoclinic
  VO2 thin film by atomic layer deposition using VCl4 as precursor.
  *Coatings* 8, (2018).
- 143. Stagi, L., Carbonaro, C. M., Corpino, R., Chiriu, D. & Ricci, P. C. Light induced TiO2 phase transformation: Correlation with luminescent surface defects. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **252**, 124–129 (2015).
- http://www.spectroscopyonline.com/raman-spectroscopy-andpolymorphism, aufgerufen am 27.11.2019.
- 145. Rao, K. V. K., Naidu, S. V. N. & Iyengar, L. Thermal Expansion of Rutile and Anatase. *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 124–126 (1970).
- 146. Watanabe, T., Fukayama, S., Miyauchi, M., Fujishima, A. & Hashimoto, K. Photocatalytic activity and photo-induced wettability conversion of TiO2 thin film prepared by sol-gel process on a soda-lime glass. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 71–76 (2000).
- 147. Zhang, L., Dillert, R., Bahnemann, D. & Vormoor, M. Photo-induced hydrophilicity and self-cleaning: Models and reality. *Energy Environ. Sci.* 5, 7491–7507 (2012).
- Greßler, S., Fiedeler, U. & Simkó, M. Self-cleaning, dirt and waterrepellent coatings on the basis of nanotechnology. *Nano Trust Dossiers* 1–6 (2010).
- 149. Nakamura, M., Aoki, T. & Hatanaka, Y. Hydrophilic characteristics of rfsputtered amorphous TiO2 film. *Vacuum* **59**, 506–513 (2000).
- Pham, A. L. T., Sedlak, D. L. & Doyle, F. M. Dissolution of mesoporous silica supports in aqueous solutions: Implications for mesoporous silicabased water treatment processes. *Appl. Catal. B Environ.* **126**, 258–264 (2012).

- Braun, K. *et al.* Dissolution kinetics of mesoporous silica nanoparticles in different simulated body fluids. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **79**, 319–327 (2016).
- Healy, K. E. & Ducheynet, P. The mechanisms of passive dissolution of titanium. 26, 319–338 (1992).
- Krishnamurthy, S., Esterle, A., Sharma, N. C. & Sahi, S. V. Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential. *Nanoscale Res. Lett.* 9, 1–9 (2014).
- Hennighausen, R. H. Die neue Trinkwasserverordnung TrinkwV 2001. Gesundheitswesen 63, 724–730 (2001).
- 155. https://www.dvgw.de/themen/wasser/trinkwasserverordnung/anlage-1-2/. Aufgerufen am 13.11.2019.
- Kumar, M. & Puri, A. A review of permissible limits of drinking water. Indian J Occup Env. Med. 16 (1), 40–44 (2012).
- 157. WHO. Chapter 6.9 Mercury General description. *Air Qual. Guidel.* 1–15 (2000).
- Zierhut, A., Leopold, K., Harwardt, L., Worsfold, P. & Schuster, M. Activated gold surfaces for the direct preconcentration of mercury species from natural waters. *J. Anal. At. Spectrom* 24, 767–774 (2009).
- 159. Betz, J. Strömung und Wärmeübergang bei thermokapillarer Konvektion an Gasblasen. (Herbert Utz Verlag Wissenschaft München, 1997).
- 160. Wedler, G. Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 5. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim. (2004).
- Li, Y. *et al.* Sample matrix-assisted photo-induced chemical vapor generation: a reagent free green analytical method for ultrasensitive detection of mercury in wine or liquor samples. *J. Anal. At. Spectrom.* 21, 82–85 (2006).
- 162. Zhang, J., Zhou, P., Liu, J. & Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO2. *Phys.*

Chem. Chem. Phys. 16, 20382–20386 (2014).

 Tang, H., Prasad, K., Sanjinès, R., Schmid, P. E. & Lèvy, F. Electrical and optical properties of TiO2 anatase thin films. *J. Appl. Phys.* **75**, 2042–2047 (1994).

<sup>a</sup>Alle in dieser Arbeit beschriebenen Hg<sup>2+</sup>-Anreicherungsversuche und Spülversuche sind durch eine Kooperation mit dem Institut für Analytische und Bioanalytische Chemie der Universität Ulm entstanden. Dabei wurden die entsprechenden Versuche von Vivian Stock in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kerstin Leopold aufgeplant, durchgeführt, ausgewertet und größtenteils interpretiert. Mit freundlicher Genehmigung dürfen Teile der erhaltenen Ergebnisse im Rahmen dieser Dissertation verwendet werden.
## Publikationen

Teile dieser Dissertation wurden bereits in folgenden Fachartikeln veröffentlicht:

Journal- Veröffentlichung	"Mesoporous Silica-gold Films for Straightforward, Highly Reproducible Monitoring of Mercury Traces in Water", Anna Mutschler, Vivian Stock, Lena Ebert, Emma M.
	Björk, Kerstin Leopold and Mika Lindén.
	Nanomaterials 9, 35 (2018). Lizensiert unter CC BY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/; DOI: https://doi.org/10.3390/nano9010035
	" Photoactive Titanium Dioxide Films with Embedded Gold Nanoparticles for Quantitative Determination of Mercury Traces in Humic Matter-Containing Freshwaters ",
	Vivian Stock, Anna Mutschler, Mika Lindén and Kerstin Leopold.
	Nanomaterials 11, 1–15 (2021). Lizensiert unter CC BY 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/; DOI: https://doi.org/10.3390/nano11020512
Poster-	"Mesoporous silica-gold films for straightforward,
Veröffentlichungen	highly reproducible trace-level monitoring of mercury
	traces in water",
	Anna Mutschler, Vivian Stock, Lena Ebert, Emma Björk, Kerstin Leopold, Mika Lindén.
	31. Deutsche Zeolith-Tagung in Dresden, 2019.
	"Mesoporous silica-gold films for straightforward, highly reproducible trace-level monitoring of mercury traces in water",
	Anna Mutschler, Vivian Stock, Lena Ebert, Emma Bjork, Kerstin Leopold, Mika Lindén.
	Symposium Nano-BW 2018 in Bad Herrenalb, 2018.
	"Glucose functionalized mesoporous silica nanoparticles and their influence on cellular uptake, cell vitality and protein adsorption", A. Mutschler, M.Beck, T. Weil and M. Lindén.
	29. Deutsche Zeolith-Tagung in Frankfurt am Main, 2017.