# Untersuchungen zum Sensormechanismus von Chemiresistoren basierend auf Ligandenstabilisierten Metallnanopartikeln

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Natalia Olichwer

Hamburg, Juni 2017

Die vorliegende Arbeit wurde von Juni 2012 bis Juni 2017 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Horst Weller im Team von Dr. Tobias Vossmeyer angefertigt.

- 1. Gutachter: Dr. Tobias Vossmeyer
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Alf Mews

Termin der Disputation: 04.08.2017

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis I				
Abkürzungsverzeichnis IV				
1	Einleitung	1		
2	Zielsetzung	3		
3	Theorieteil	6		
3.1	Elektrische Eigenschaften von Assemblaten aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln	6		
3.1.1	Thermisch aktivierter Ladungstransport	6		
3.1.2	Einfluss struktureller Parameter auf die elektrischen Eigenschaften	9		
3.2	Chemiresistoren basierend auf Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln	12		
3.3 3.3.1	Superkristalle aus Liganden-stabilisierten anorganischen Nanopartikeln Modell harter und weicher Kugeln	16		
3.3.2	Wechselwirkungen bei der Selbst-Assemblierung	18		
3.4	Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS)	23		
3.4.1	Grundlagen	24		
3.4.2	Untersuchung von Nanopartikel-Assemblaten mittels GISAXS	29		
3.5	Mikrogravimetrie mithilfe von Quarzkristall-Mikrowaagen (QCM)	32		
3.5.1	Funktionsweise	33		
3.5.2	Modellierung des Schwingverhaltens	36		
3.6	Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS)	41		
4	Experimentalteil	43		
4.1	Lithographische Herstellung der Goldelektrodenstrukturen	43		
4.2	1-Dodecanthiol-stabilisierte Goldnanopartikel	43		
4.2.1	Synthese	43		
4.2.2	Filmabscheidung	44		
4.3	Oleylamin-stabilisierte Cobaltplatinnanopartikel	45		
4.3.1	Synthese	45		
4.3.2	Herstellung von 2D- und 3D-Assemblaten	45		
4.4	Charakterisierungsmethoden	47		
4.4.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	47		
4.4.2	UV/Vis-Spektroskopie	47		
4.4.3	Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	48		
4.4.4	Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS)	48		

4.4.5	Thermogravimetrische Analyse (TGA)			
4.4.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)			
4.4.7	Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS)			
4.4.8	Chemiresistor- und QCM-Messungen			
5	Ergebnisse und Diskussion52			
5.1	Untersuchung von Mikrokavitäten in Superkristallen aus 1-Dodecanthiol- stabilisierten Goldnanopartikeln mittels PALS			
5.1.1	Strukturelle Charakterisierung von Goldnanopartikel-Superkristallen			
5.1.2	Geometrisches Modell der Goldnanopartikel-Superkristalle			
5.1.3	PALS-Messungen			
5.1.4	Kavitätengrößen			
5.1.5	Fazit			
5.2	Korrelation der Chemiresistor-Antwort von Superkristallen aus 1-Dodecanthiol- stabilisierten Goldnanopartikeln mit der Sorption des Analyten und der Quellung 			
5.2.1	Experimenteller Aufbau und Probencharakterisierung			
5.2.2	Sorption von Lösungsmitteln in GNP-Superkristallen			
5.2.3	Quellung von GNP-Superkristallen unter Lösungsmitteldämpfen			
5.2.4	Chemiresistor-Antworten von Superkristallen aus Goldnanopartikeln			
5.2.5	Korrelation des Chemiresistor-, Sorptions- und Quellverhaltens			
5.2.6	Fazit			
5.3	Chemiresistor- und Quellverhalten von 2D- und 3D-Assemblaten aus Oleylamin- stabilisierten Cobaltplatinnanopartikeln			
5.3.1	Strukturelle Charakterisierung			
5.3.2	Geometrisches Modell der 3D-Assemblate der CoPt-NPs			
5.3.3	Sorption von Lösungsmitteln in CoPt-NP-Assemblaten			
5.3.4	Quellung der CoPt-NP-Assemblate unter Lösungsmitteldämpfen			
5.3.5	Korrelation der Sorption und des Quellens			
5.3.6	Chemiresistor-Eigenschaften der CoPt-NP-Assemblate			
5.3.7	Fazit			
6	Zusammenfassung99			
7	Summary101			
8	Literaturverzeichnis			
Anhang				
Ergän	zendes Material			
A.1	Modellrechnungen			
A.2	Untersuchung von Mikrokavitäten in Superkristallen aus 1-Dodecanthiol-			
	stabilisierten Goldnanopartikeln mittels PALS119			

A.3	Korrelation der Chemiresistor-Antwort von Superkristallen aus 1-Dodecanthiol- stabilisierten Goldnanopartikeln mit der Sorption des Analyten und der Ouellung
A.4	Chemiresistor- und Quellverhalten von 2D- und 3D-Assemblaten aus Oleylamin-
	stabilisierten Cobaltplatinnanopartikeln
Sicherheit	
Publikationen15	
Danks	agung
Eidess	stattliche Erklärung

# Abkürzungsverzeichnis

BA	Bornsche Näherung (englisch: Born Approximation)
bcc	kubisch raumzentriert (englisch: body-centered cubic)
BVD	Butterworth-van-Dyke
CoPt-NP(s)	Cobaltplatinnanopartikel (Plural)
DDT	1-Dodecanthiol
DWBA	Distorted Wave-Born Approximation
fcc	kubisch flächenzentriert (englisch: face-centered cubic)
GISAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (englisch: grazing-
	incidence small-angle X-ray-scattering)
GNP(s)	Goldnanopartikel (Plural)
hcp	hexagonal dichteste Packung (englisch: hexagonal close packing)
НОМО	das höchste besetzte Orbital eines Moleküls (englisch: highest occupied
	molecular orbital)
LUMO	das niedrigste unbesetzte Orbital eines Moleküls (englisch: lowest unoccupied
	molecular orbital)
ODA	Oleylamin
OPM	Optimal Packing Model
o-Ps	ortho-Positronium
PALS	Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie
PLEPS	gepulstes Positronenstrahlsystem
<i>p</i> -Ps	para-Positronium
QCM	Quarzkristall-Mikrowaage oder gravimetrische Messungen mithilfe von QCMs
RCP	random close packing
RLP	random loose packing
SAM	Selbst-assemblierte Monolage
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (englisch: small angle X-ray-scattering)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (englisch: scanning electron microscopy)
TCR	Temperaturkoeffizient des Widerstands (englisch: temperature coefficient of
	resistance)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse

- TSM Dickenscherschwinger (englisch: *thickness-shear-mode resonator*)
- XPSRöntgenphotoelektronenspektroskopie(englisch: X-rayphotoelectronspectroscopy)
- XRD Röntgendiffraktometrie (englisch: X-ray diffraction)
- 4M2P 4-Methyl-2-pentanon

#### 1 Einleitung

In den letzten drei Jahrzehnten zeigte die Anzahl an Publikationen über Assemblate aus Liganden-stabilisierten Edelmetallnanopartikeln einen exponentiellen Anstieg. Dieses Interesse an derartigen Strukturen liegt in ihren besonderen optischen<sup>[1,2]</sup>, elektrischen<sup>[3,4]</sup> und Eigenschaften<sup>[5–7]</sup> begründet, mechanischen welche sich deutlich von den Festkörpereigenschaften der Metalle unterscheiden und über die Variation struktureller Parameter einstellbar sind. Dies ermöglicht die Herstellung maßgeschneiderter Materialien für vielfältige Anwendungen wie nanoelektromechanische Systeme<sup>[8-10]</sup>, oberflächenverstärkte optische<sup>[12–16]</sup> resistive<sup>[17-20]</sup> Katalyse<sup>[11]</sup> Ramanspektroskopie<sup>[1]</sup>, und und Dehnungsmessstreifen und Gassensoren. Mit letzteren befasst sich die vorliegende Arbeit. Resistive Gassensoren oder Chemiresistoren nutzen die bei der Einlagerung von Analytmolekülen auftretende Änderung des Widerstands als Messprinzip. In miniaturisierter, tragbarer Version werden Sensor-Arrays zum Nachweis von flüchtigen organischen Verbindungen und Gasen als elektronische Nasen bezeichnet. Diese finden in der Prozess- und Qualitätskontrolle unterschiedlicher Industrien wie der Automobil-, Lebensmittel-, Agrar-, und Kosmetikindustrie Anwendung. Zudem steht die Einsatzmöglichkeit elektronischer Nasen in der medizinischen Diagnostik und für den Gefahren- und Umweltschutz im Fokus aktueller Forschung.<sup>[19,21-23]</sup> Konventionelle Chemiresistoren basieren auf halbleitenden Metalloxiden mit Nachweisgrenzen für flüchtige organische Substanzen im sub-ppm-Bereich.<sup>[21]</sup> Der Sensormechanismus derartiger Chemiresistoren beruht auf einer Verbrennungsreaktion des Analyten mit den an der Oberfläche chemisorbierten Sauerstoffspezies, welche hohe Betriebstemperaturen erfordert.<sup>[21,23]</sup> Die damit verbundene hohe Leistungsaufnahme und die geringe Selektivität gegenüber unterschiedlichen Analyten sind die wesentlichen Schwachpunkte von Metalloxid-basierten Chemiresistoren. Filme aus Liganden-stabilisierten Edelmetallnanopartikeln sind vielversprechende Materialien für Chemiresistoren. Sie zeichnen sich durch hohe Empfindlichkeiten (Nachweisgrenzen im ppm- bis ppb-Bereich), eine durch den Betrieb bei Raumtemperatur bedingte geringe Leistungsaufnahme, ein schnelles Ansprechverhalten und eine hohe und über die Funktionalität der Liganden einstellbare Selektivität aus.<sup>[19]</sup>

Die Anwendbarkeit von Filmen aus Liganden-stabilisierten Goldnanopartikeln als Chemiresistoren wurde erstmals von Wohltjen und Snow<sup>[24]</sup> im Jahre 1998 gezeigt. Seitdem wurden zahlreiche Arbeiten veröffentlicht, welche sich mit den Chemiresistor-Eigenschaften vielfältiger Zusammensetzungen der Nanopartikel-Komposite befassen. Es wurden unterschiedliche Metalle<sup>[22,25–27]</sup>, Größen<sup>[28–31]</sup> und Formen<sup>[32]</sup> für den Metallkern und unterschiedliche Materialklassen und Längen<sup>[26,33,34]</sup> für die Liganden verwendet. Aufgrund der starken kovalenten Bindung von Schwefel zu Edelmetallen sind Thiole<sup>[35–42]</sup> und Dithiole<sup>[34,43,44]</sup> die am weitesten verbreiteten Liganden. Diese können aliphatisch oder aromatisch sein und unterschiedliche Funktionalisierungen aufweisen. Zudem wurden Amine<sup>[25,45,46]</sup>, Dendrimere<sup>[47,48]</sup> und ionische Stabilisatoren<sup>[22]</sup> verwendet. Bei den meisten Studien stand vor allem die Kontrollierbarkeit der Sensoreigenschaften über die strukturelle Zusammensetzung der Metallnanopartikelfilme im Vordergrund.

Die Entwicklung Metallnanopartikel-basierter Chemiresistoren für spezifische Anwendungen wurde weit vorangetrieben. Viele Forschungsgruppen verfolgen den Ansatz eine effektive Diskriminierung unterschiedlicher Analyten, welche von essenzieller Bedeutung ist, über die Verwendung mehrerer Sensoren unterschiedlicher Zusammensetzung zu erreichen.<sup>[36,40,49–57]</sup> Zellers und Mitarbeiter zeigten, dass derartige *Arrays* unterschiedlicher Sensoren als leistungsfähiger Detektor für die Gaschromatographie dienen können.<sup>[52–54,56]</sup> Große Fortschritte wurden zudem bei der Verwendbarkeit solcher *Arrays* für die medizinisch diagnostische Atemanalyse erzielt.<sup>[58–60]</sup>

Während die anwendungsspezifische Optimierung schnell voranschreitet, ist das Verständnis des Sensormechanismus bislang jedoch sehr begrenzt. Nach einem allgemein akzeptierten Modell liegen dem Sensormechanismus im Wesentlichen zwei Effekte zugrunde. Bei dem Beaufschlagen mit Lösungsmitteldämpfen führen die eingelagerten Moleküle zum einen zu einem Quellen des Films. Dabei vergrößern sich die Abstände zwischen den Metallkernen, welches zu einer Widerstandserhöhung führt. Zum anderen ändert sich die Permittivität der organischen Matrix. Da häufig Liganden mit niedriger Permittivität eingesetzt werden, führt die Einlagerung von polareren Lösungsmitteln zu einer Zunahme der Permittivität der organischen Matrix. Diese hat eine Abnahme des Widerstands zur Folge. Bei einer locker gepackten organischen Matrix ist durch das Füllen freier Mikrokavitäten auch bei der Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels eine Erhöhung der Permittivität zu erwarten. Für die Selektivität des Filmmaterials gegenüber verschiedenen Analyten ist die Affinität zwischen den Analyten und dem Matrixmaterial maßgebend.<sup>[19,61]</sup> Es wurden mehrere Experimente auf das Zusammenspiel des dokumentiert, die Hinweise Quellens und der Permittivitätsänderung liefern.<sup>[28,30,33,41,44,62]</sup> Joseph et al.<sup>[44]</sup> konnten z. B. zeigen, dass durch

die Verwendung sehr starrer vernetzender Liganden negative Signale (Widerstandsabnahme) erhalten wurden, während die gemessenen Sensorantworten bei der Verwendung flexibler Liganden in der Regel positiv sind (Widerstandszunahme). Diese Ergebnisse wurden damit erklärt, dass der Quelleffekt, der üblicherweise den dominierenden Mechanismus darstellt, unterbunden wurde und dass für die Sensorantwort im Wesentlichen die Erhöhung der Permittivität verantwortlich war. In einer weiteren Arbeit<sup>[63]</sup> wurden für sehr dünne Filme aus Dithiol-vernetzten Goldnanopartikeln negative Signale, während bei dickeren Schichten desselben Materials positive Signale erhalten wurden. Die Autoren erklärten dieses Verhalten damit, dass die sehr dünnen Filme durch Dispersionskräfte am Substrat immobilisiert waren, sodass das Quellen herabgesetzt wurde und überwiegend der Permittivitätseffekt zum Tragen kam.

Bislang beschränkten sich die Bemühungen zur Klärung des Sensormechanismus von Edelmetallnanopartikel-basierten Chemiresistoren weitestgehend auf qualitative Untersuchungen. Für die gezielte Weiterentwicklung und Optimierung derartiger Sensoren ist jedoch ein detailliertes und möglichst quantitatives Verständnis des Sensormechanismus erforderlich. Dies gab Anlass den Sensormechanismus mit geeigneten Messmethoden eingehender zu untersuchen.

#### 2 Zielsetzung

Das Ziel der Doktorarbeit ist die experimentelle Überprüfung des Quell-/Permittivitäts-Modells. Die Arbeit gliedert sich dabei in drei Teilstudien.

Die erste Studie befasst sich mit der Untersuchung der Mikrokavitäten von hochgeordneten Assemblaten. den sogenannten Superkristallen, aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln. Kavitäten spielen bei dem Sensormechanismus eine essenzielle Rolle. Sofern die Kavitätengröße dafür ausreicht, kann sich Lösungsmittel darin einlagern und dabei die Permittivität der organischen Matrix ändern ohne zu einer Quellung beizutragen. Die Effektivität eines Lösungsmittels eine Quellung zu induzieren kann demnach durch Kavitäten herabgesetzt werden. Der Einfluss von Kavitäten auf die Chemiresistor-Antwort wurde in mehreren Studien gezeigt.<sup>[31,32,64,65]</sup> So führte beispielsweise die Verringerung von Mikroporen Sensor-Antworten.<sup>[65]</sup> höheren und langsameren Allgemein zu fand die Kavitätenbeschaffenheit in Assemblaten aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln bisher jedoch nur wenig Beachtung, wobei diese abgesehen von den Chemiresistor-Eigenschaften, z. B. auch für die elastischen Eigenschaften<sup>[66]</sup> und die Anwendung zur Nanofiltration<sup>[67]</sup> von Bedeutung ist. Zur Untersuchung der Porosität der die Goldnanopartikel umgebenden Ligandenmatrix wurden in der vorliegenden Arbeit Messungen mittels Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS) durchgeführt.

Die zweite Studie bildet den Kern der Arbeit. Hier wurde der Einfluss des Quell- und Permittivitätseffekts auf den Widerstand von Metallnanopartikelfilmen untersucht. In den wenigen vorangegangenen Arbeiten, welche das Ziel eines detaillierteren Verständnisses des Sensormechanismus verfolgten, wurden unterschiedliche Ansätze gewählt. Es wurden Anstrengungen unternommen die Verteilung des Analyten im Filmmaterial mittels Neutronenreflektometrie<sup>[68]</sup> zu messen, die Menge des sorbierten Analyten mikrogravimetrisch<sup>[61]</sup> zu bestimmen und mit der relativen Widerstandsänderung zu korrelieren und die Quellung des Films mittels unterschiedlicher Methoden wie Ellipsometrie<sup>[41]</sup>, Environmental scanning electron microscopy<sup>[69]</sup>, Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Röntgenkleinwinkel-streuung unter streifendem Einfall (GISAXS)<sup>[70-72]</sup> zu untersuchen. SAXS und GISAXS haben sich bei in situ-Messungen der durch Lösungsmittelsorption<sup>[70-72]</sup> und Dehnung<sup>[73–75]</sup> bewirkten Änderungen der interpartikulären Abstände von Metallnanopartikeln als besonders leistungsstark erwiesen. Um möglichst genaue Messungen der sehr geringfügigen (Subnanometerbereich) Abstandsänderungen zu erreichen, ist die Verwendung hochgeordneter Assemblate vorteilhaft, welche scharfe, gut aufgelöste Reflexe liefern. Pileni und Mitarbeiter<sup>[70]</sup> zeigten, dass die durch Lösungsmittel induzierte reversible Quellung von Superkristallen aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln mittels SAXS gut messbar war.

In der vorliegenden Studie wurden erstmalig Chemiresistor- und GISAXS-Messungen *in situ* und simultan an derselben mit Lösungsmitteldämpfen beaufschlagten Probe durchgeführt. Als Proben dienten filmartige Superkristalle aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln. Zusätzlich wurde die adsorbierte Masse des Analyten mithilfe von Quarzkristall-Mikrowaagen (QCMs) bestimmt. Anhand dieser konnte die Permittivitätsänderung der organischen Matrix durch die Analyteinlagerung abgeschätzt werden. Auf diese Weise wurden alle erforderlichen Größen erhalten, um das Quell/-Permittivitäts-Modell quantitativ zu überprüfen.

In einer dritten Studie sollte der Effekt der Dimensionalität auf das Chemiresistor-Verhalten untersucht werden. Hierfür wurden die Chemiresistor-Eigenschaften von Monolagen und 3D-

Assemblaten aus Olevlamin-stabilisierten Cobaltplatinnanopartikeln miteinander verglichen. Zusätzlich wurden GISAXS- und QCM-Messungen durchgeführt, um das Quell- und Sorptionsverhalten mit den Chemiresistor-Eigenschaften zu korrelieren. Hier sollten Erkenntnisse über die Auswirkungen der Immobilisierung der Nanopartikel-Monolagen auf dem Substrat im Vergleich zu den frei quellbaren 3D-Assemblaten gewonnen werden. Oleylamin-stabilisierte Cobaltplatinnanopartikel wurden für diese Studie ausgewählt, da sie mittels des Langmuir-Blodgett-Verfahrens zu Monolagen assembliert werden<sup>[76]</sup> können, welche eine ausreichend hohe Leitfähigkeit aufweisen, um mit einem konventionellen Sourcemeter (siehe Experimentalteil) vermessen werden zu können. Zu den Chemiresistor-Eigenschaften von zweidimensionalen Filmen aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln sind bislang kaum Arbeiten<sup>[63]</sup> bekannt. Zum anderen ist es unter dem Gesichtspunkt der Selektivitätssteuerung anwendungsspezifischer Entwicklung wichtig, und neue Liganden/Metall-Systeme für die chemische Sensorik zu untersuchen. Gegenüber Chemiresistoren Goldnanopartikel-basierten wurde über Platinnanopartikel-basierte Chemiresistoren<sup>[27,32,77,78]</sup> bislang sehr wenig veröffentlicht. Eine Besonderheit der Cobaltplatinnanopartikel ist, dass sie katalytisch aktiv und neben der Detektion von Lösungsmitteldämpfen auch für die Gasdetektion geeignet sind, welches ihren potenziellen Einsatzbereich erweitert. Der Nachweis von flüchtigen Aminen/Ammoniak<sup>[79-82]</sup> und Thiolen/Schwefelwasserstoff<sup>[46,83,84]</sup> ist z. B. für die medizinische Diagnostik und den Schutz vor Gesundheitsgefahren sehr relevant.

#### **3** Theorieteil

## 3.1 Elektrische Eigenschaften von Assemblaten aus Ligandenstabilisierten Metallnanopartikeln

Die Ladungstransporteigenschaften von Assemblaten aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln bilden die Grundlage für das Verständnis des Sensormechanismus von auf derartigen Materialien basierten Chemiresistoren und sollen deshalb im Folgenden vorgestellt werden.

#### 3.1.1 Thermisch aktivierter Ladungstransport

Filme aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln können granularen Metallen zugeordnet werden. Klassische granulare Metalle sind Kompositmaterialien wie Cermets, welche aus in einer isolierenden Matrix eingebetteten Metallpartikeln bestehen, oder dünne inselartige Metallfilme, welche durch Sputtern oder Gasphasenabscheidung hergestellt werden. Granulare Materialien können abhängig vom Volumenanteil der Partikel in drei Regime unterteilt werden. Im metallischen Regime ist der Volumenanteil des Metalls so hoch, dass dielektrische Partikel darin isoliert voneinander vorliegen. Im umgekehrten Fall, dem dielektrischen Regime sind Metallpartikel in einer dielektrischen Matrix dispergiert. Das elektrische Verhalten dieses Regimes ist durch das thermisch aktivierte Tunneln von Elektronen zwischen den getrennt voneinander vorliegenden Metallpartikeln charakterisiert. Die Leitfähigkeit nimmt hier im Gegensatz zu Metallen mit zunehmender Temperatur zu (negativer Temperaturkoeffizient des Widerstands, TCR). Zwischen diesen beiden Regimen existiert ein Übergangsregime, bei welchem der Ladungstransport durch das Tunneln und Perkolationspfade gegeben ist. Filme aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln können je nach Beschaffenheit isolierende (dem dielektrischen Regime entsprechend) bis metallische Eigenschaften aufweisen.<sup>[4,85]</sup> Für die elektrische Leitfähigkeit von Filmen aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen eine exponentielle Abhängigkeit von dem Abstand

Liganden)<sup>[26,34,86–89]</sup> sowie von der inversen Temperatur (Arrhenius-Verhalten)<sup>[26,34,86,87,89–91]</sup> beobachtet. Murray und Mitarbeiter<sup>[87]</sup> schlugen zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln folgende Gleichung vor:

zwischen den Partikeln (oder alternativ der Anzahl der Methyleneinheiten des

$$\sigma(\delta, T) = \sigma_0 \exp(-\beta\delta) \exp\left(-\frac{E_{\rm A}}{k_{\rm B}T}\right)$$
Gl. 1

Hier sind  $\sigma_0$  ein präexponentieller Faktor,  $\beta$  die Tunnelabklingkonstante,  $\delta$  der Abstand zwischen den Oberflächen der Metallnanopartikel, EA die Aktivierungsenergie für den Ladungstransport,  $k_{\rm B}$  die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Gl. 1 setzt sich aus zwei Termen zusammen. Der erste berücksichtigt das Tunneln von Elektronen zwischen den in der organischen Matrix eingebetteten Metallnanopartikeln. Beim Tunneln durchdringen Elektronen eine Potentialbarriere ohne dabei ihre Energie zu ändern. Es tritt bei schwacher Kopplung der Nanopartikel, d. h. bei geringfügiger Überlappung der bei den Nanopartikeln lokalisierten Wellenfunktionen auf. Die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt mit zunehmender Breite und Höhe der Barriere ab. Die Breite der Barriere ist hierbei durch  $\delta$  gegeben und die Höhe der Potentialbarriere hängt von der chemischen Natur der organischen Matrix ab und geht in die Tunnelabklingkonstante ein.<sup>[4,92]</sup> Diese kann experimentell durch die Auftragung der Leitfähigkeit gegen die interpartikulären Abstände ( $\ln\sigma(\delta,T)$  vs.  $\delta$ ) ermittelt werden. Unter Verwendung von Gl. 1 entspricht die Tunnelabklingkonstante nach dieser Auftragung der Steigung. Allerdings ergibt diese Methode aufgrund der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von  $\delta$  lediglich einen Näherungswert für  $\beta$ . Nach einer genaueren Methode werden die  $\gamma$ -Achsenabschnitte der Arrhenius-Auftragung ( $\ln\sigma(\delta, T)$  vs. 1/T) gegen  $\delta$  aufgetragen, um aus der Steigung  $\beta$  zu erhalten.<sup>[87]</sup> Der die Aktivierungsenergie enthaltende Term wird auf diese Weise eliminiert.

Das Tunneln beschreibt einen elastischen Prozess. Nach der Theorie der granularen Metalle geht die Übertragung eines Elektrons zwischen zwei ursprünglich neutralen Partikeln jedoch mit deren Aufladung einher, welche aufgrund der geringen Kapazität der nanoskaligen Partikel eine nicht zu vernachlässigende Energie erfordert. Diese zur Erzeugung der Ladungsträger benötigte Energie wird thermisch aufgebracht. Die Ladungsträgerdichte entspricht hierbei einer Boltzmann-Verteilung.<sup>[85,93]</sup> Diese thermische Aktivierung des Ladungstransports ist im zweiten Term von Gl. 1 berücksichtigt. Im Niedrigfeldbereich (der Spannungsabfall zwischen zwei Partikeln ist viel kleiner als  $k_{\rm B}T/e$ ), in welchem die Leitfähigkeit nach der Theorie granularer Metalle durch Gl. 2 gegeben ist, gilt für die Aktivierungsenergie Gl. 3:<sup>[85,88]</sup>

$$\sigma \approx \sigma_0 \exp\left[-2\left(\frac{\delta\beta E_{A,GM}}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$
 Gl. 2

$$E_{\rm A,GM} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+\delta}\right)$$
Gl. 3

Hier sind *R* die universelle Gaskonstante, *e* die Elementarladung,  $\varepsilon_0$  die Permittivität des Vakuums,  $\varepsilon_r$  die relative Permittivität der organischen Matrix und *r* der Partikelradius. Die elektrische Leitfähigkeit ist zudem durch Elektronenübergänge von negativ geladenen Partikeln zu neutralen Partikeln gegeben, für welche keine elektrostatische Barriere besteht.

Nach Gl. 3 hängt die Aktivierungsenergie von dem Abstand der Partikel, der Partikelgröße und der Permittivität der organischen Matrix ab. Eine Erhöhung der Permittivität des Dielektrikums führt zu einer besseren Stabilisierung der erzeugten Ladungen und zu einer Abnahme der elektrischen Feldstärke zwischen den Ladungsträgern. Die Aktivierungsenergie für den Ladungstransport nimmt dadurch ab. Eine Abnahme der Partikelgröße bewirkt eine Erhöhung der Aktivierungsenergie. Unterhalb einer bestimmten Partikelgröße kann die Kapazität so gering werden, dass die thermische Energie  $k_{\rm B}T$  nicht mehr dazu ausreicht, die Aktivierungsenergie für die Ladungsübertragung zu überwinden. Diese bleibt folglich so lange blockiert, bis die dafür erforderliche Energie durch die angelegte Spannung aufgebracht wird. Diese sogenannte Coulomb-Blockade macht sich durch eine nichtlineare Strom-Spannungs-Charakteristik mit stufenförmigen Verlauf bemerkbar. Bei Raumtemperatur wurde für Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 1.4 nm mittels Rastertunnelmikroskopie eine Coulomb-Blockade in der Strom-Spannungs-Kurve beobachtet. Mit sinkender Temperatur kann dieses Phänomen auch bei größeren Partikeln auftreten.<sup>[94]</sup>

Neben der Theorie der granularen Metalle wurde ein Modell zur Beschreibung der Aktivierungsenergie für den Ladungstransport in Filmen aus Thiol-stabilisierten Goldnanopartikeln vorgestellt, welches auf der Marcus-Theorie basiert. Nach diesem entspricht die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$  der Energie, welche für die mit dem Ladungstransfer einhergehende Repolarisation der organischen Matrix aufzubringen ist:<sup>[88,95]</sup>

$$\Delta G^* = \frac{\lambda_{\rm R}}{4} = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{D_{\rm nn}}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_{\rm op}} - \frac{1}{\epsilon_{\rm s}}\right)$$
Gl. 4

Hier sind  $\lambda_{R}$  die Reorganisationsenergie der *Outer Sphere*,  $r_{1}$  und  $r_{2}$  die Radien benachbarter Metallnanopartikel,  $D_{nn}$  der Abstand zwischen deren Mittelpunkten,  $\varepsilon_{op}$  die optische Permittivität und  $\varepsilon_{s}$  die statische Permittivität der organischen Matrix.

Ähnlich wie die Theorie der granularen Metalle (Gl. 3) beschreibt dieses Modell die Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom interpartikulären Abstand, der Partikelgröße und der Permittivität der organischen Matrix.

Experimentell kann die Aktivierungsenergie unter Verwendung von Gl. 1 bzw. Gl. 2 aus der Steigung der Arrhenius-Auftragung ( $\ln\sigma(\delta, T)$  vs. 1/*T*) bzw. der Auftragung  $\ln\sigma(\delta, T)$  vs. 1/ $\sqrt{T}$  ermittelt werden.<sup>[87]</sup>

#### 3.1.2 Einfluss struktureller Parameter auf die elektrischen Eigenschaften

Filme aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln bieten vielfältige Möglichkeiten die elektrischen Eigenschaften durch die Wahl der einzelnen Komponenten zu variieren. Dazu gehören zum einen die Größe, Gestalt und das Material der Metallnanopartikel sowie deren räumliche Anordnung und zum anderen die Beschaffenheit der Liganden, deren Stoffklasse, Länge, Funktionalisierung und die Art der Bindung an die Metallnanopartikel.

In Übereinstimmung mit den oben vorgestellten Modellen (Gl. 1 bis Gl. 4), nach welchen eine Zunahme der Partikelgröße eine Abnahme der Aktivierungsenergie und somit eine Zunahme der Leitfähigkeit zur Folge hat, zeigten verschiedene Studien eine erhöhte Leitfähigkeit bei der Verwendung größerer Nanopartikel.<sup>[4,31]</sup>

Die interpartikulären Abstände, welche durch die Länge der Ligandenmoleküle einstellbar sind, gehen nach Gl. 1 direkt exponentiell und nach Gl. 3 indirekt über die Aktivierungsenergie in die Leitfähigkeit ein. In beiden Fällen bewirkt eine Vergrößerung der interpartikulären Abstände eine Abnahme der Leitfähigkeit, wobei der Beitrag der Aktivierungsenergie gegenüber dem direkten Zusammenhang geringer ist.<sup>[61]</sup> Eine exponentielle Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Kettenlänge (Anzahl der Methyleneinheiten) wurde sowohl für Filme aus Thiol-stabilisierten<sup>[86,87]</sup> Goldnanopartikeln als auch für Dithiol-vernetzte<sup>[34,88,89]</sup> Filme beobachtet. Bei der Verwendung kurzer Ligandenketten<sup>[4,96,97]</sup> können die Abstände zwischen den Partikeln so gering werden, dass die daraus resultierende starke elektrische Kopplung einen Übergang zum metallischen Verhalten hervorruft. Zudem kann eine Koaleszenz der Partikel auftreten.

Ein wichtiger Parameter zum Variieren der Leitfähigkeit ist die chemische Beschaffenheit der Liganden. Insbesondere im Kontext der Molekularelektronik befasst sich eine Vielzahl von Arbeiten mit dem Einfluss der Ligandenstruktur auf den Ladungstransport.<sup>[3,98,99]</sup> Es wurde z. B. gezeigt, dass Thiole mit konjugierten Doppelbindungen in der Molekülkette deutlich geringere Tunnelabklingkonstanten aufweisen als Alkanthiole.<sup>[100]</sup> Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass im Vergleich zu Alkanthiolen, bei welchen das Ferminiveau des Golds in der Lücke zwischen dem molekularen HOMO und LUMO liegt, die HOMO/LUMO-Lücke der Thiole mit konjugierten Doppelbindungen kleiner ist und die Grenzmolekülorbitale sich in der Nähe des Ferminiveaus des Golds befinden.<sup>[4,99]</sup> Filme aus Goldnanopartikeln, welche unter der Verwendung aromatischer Thiole<sup>[95]</sup> bzw. Dithiole<sup>[88]</sup> hergestellt wurden, zeigten ebenfalls eine deutlich höhere Leitfähigkeit als Filme, für welche Alkanthiole bzw. -dithiole eingesetzt wurden. Die elektrische Kopplung zwischen den durch konjugierte Moleküle stabilisierten Goldnanopartikeln kann selbst bei längeren Liganden so stark sein, dass sich die Filme metallisch verhalten.<sup>[88]</sup>

Für den Ladungstransport in Filmen aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln und in molekularelektronischen Bauelementen sind neben der Struktur der Ligandenkette die Art der Metall-Ligand-Bindung und intermolekulare Wechselwirkungen ausschlaggebend.<sup>[3,34,101,102]</sup> Während der Einsatz von Thiolen und Dithiolen als überbrückendes Molekül in molekularelektronischen Schaltkreisen und zur Stabilisierung von Metallnanopartikeln aufgrund der starken kovalenten Bindung zu Übergangsmetallen weit verbreitet ist, zeigten Studien für Kohlenstoff-Gold-Bindungen noch deutlich geringere einige neuere Kontaktwiderstände an den Grenzflächen.<sup>[3]</sup> In verschiedenen Arbeiten wurde gezeigt, dass bei der Verwendung zweiseitig kovalent gebundener Liganden wie Dithiolen zur Überbrückung der Lücke zwischen den Partikeln oder Elektroden geringere Tunnelabklingkonstanten, höhere Leitfähigkeiten und geringere Kontaktwiderstände im Vergleich zu nur einseitig kovalent gebunden Liganden (Thiolen) gemessen werden.<sup>[3,34,101,102]</sup> Schmid und Mitarbeiter<sup>[103]</sup> untersuchten den Einfluss der chemischen Beschaffenheit der Liganden auf die Aktivierungsenergie. Eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der chemischen Beschaffenheit wurde ausschließlich bei kovalent gebundenen Liganden festgestellt. Bei nicht kovalent gebundenen Liganden war die Aktivierungsenergie lediglich von der Länge des Liganden abhängig. Die Autoren schlossen darauf, dass je nach Art der Bindung zwischen den Liganden und dem Metall andere Mechanismen für den Ladungstransport verantwortlich sind. Bei einer nicht kovalenten Bindung wurde davon ausgegangen, dass die Ladung entsprechend einem *Outer-sphere*-Elektronentransfer durch Tunneln durch das umgebende Medium übertragen wird. Bei einer kovalenten Bindung zwischen den Liganden und den Metallnanopartikeln wurde angenommen, dass der Ladungstransport entsprechend einem *Inner-sphere*-Elektronentransfer durch Propagation der Elektronen entlang der Ligandenketten erfolgt.

Eine wichtige Rolle für die elektrischen Eigenschaften spielt die Ordnung der Partikel.<sup>[92,104–</sup> <sup>108]</sup> Bei einem Gitter identischer Metallnanopartikel mit identischer Umgebung sind die Energieniveaus sämtlicher Partikel entartet. Bei ausreichend geringen interpartikulären Abständen und somit starker Kopplung zwischen den Partikeln überlappen die Orbitale. Es bilden sich ähnlich wie bei einem Metall Bänder aus.<sup>[108]</sup> Der Elektronentransfer zwischen den Partikeln erfolgt am effektivsten, wenn deren Energieniveaus identisch sind (resonantes Tunneln). Bei realen Proben tritt durch die Partikelgrößenverteilung, Unterschiede in der Passivierung und Variationen in den interpartikulären Abständen ein gewisses Maß an Unordnung auf. Solange die Kopplungsenergie größer als die durch die Partikelgrößenverteilung bedingte Verteilung der Orbitalenergien ist. liegen die Wellenfunktionen delokalisiert vor. Anderenfalls bilden sich kleine isolierte Bereiche starker Kopplung aus, welche durch schwach gekoppelte Bereiche voneinander getrennt sind. Dieser durch das Zusammenspiel der Verteilung der Orbitalenergien und der Stärke der Kopplung bewirkte Metall-zu-Isolator-Übergang wird als Anderson-Lokalisierung bezeichnet.<sup>[92]</sup> Für 2D-Filme aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Silbernanopartikeln führte die systematische Erhöhung der Partikelgrößenverteilung zu einer Erhöhung der Übergangstemperatur zwischen unterschiedlichen Transportmechanismen und der Abnahme der Leitfähigkeit.<sup>[104,105]</sup> Für 3D-Superkristalle aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Silbernanopartikeln wurde bei einer bestimmten Temperatur ein Übergang von einem positiven (metallisches Verhalten) zu einem negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstands (isolierendes Verhalten) beobachtet, während sich ungeordnete Assemblate aus polydispersen Partikeln im gesamten untersuchten Temperaturbereich isolierend verhielten. Die Kopplung zwischen den Partikeln in den 3D-Superkristallen wurde hier als zu schwach betrachtet, um für das metallische Verhalten verantwortlich sein zu können. Stattdessen wurde ein Polaron-Hopping-Mechanismus vorgeschlagen. Ein Polaron ist ein Quasiteilchen, welches aus einem Elektron und der in der Umgebung des Elektrons erzeugten Polarisierungswolke besteht. Unterhalb der Übergangstemperatur nimmt die Konzentration der Ladungsträger und somit die Leitfähigkeit zunehmender Temperatur Oberhalb der Übergangstemperatur mit zu. ist die Polaronenkonzentration so hoch, dass ein Polaronengas gebildet wird. Hier führen Phononen zu einer Störung des Ladungstransports, welches zu einem positiven TCR führt.<sup>[106]</sup>

Ein weiterer Einflussfaktor für die elektrischen Eigenschaften ist die Morphologie des Assemblats. 3D-Filme aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln weisen üblicherweise ohmsches Verhalten auf. Für dünne, inselartige Filme wurde im Vergleich dazu eine nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinie beobachtet. Der Stromfluss blieb bei geringen Spannungen blockiert. Hier verursachen die Barrieren zwischen den Inseln ein kapazitives Verhalten des Films.<sup>[63]</sup>

## 3.2 Chemiresistoren basierend auf Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln

Um Liganden-stabilisierte Metallnanopartikel als Chemiresistoren nutzen zu können, werden diese als Filme auf elektrisch kontaktierbaren Substraten abgeschieden. Als Substrate werden häufig Siliziumwafer mit thermischer Oxidschicht, Glas und seltener Kunststoff verwendet. Die Elektrodenstrukturen können vor oder nach dem Abscheiden des sensitiven Metallnanopartikelfilms auf dem Substrat aufgebracht werden. Übliche Elektrodengeometrien sind einfache Elektrodenpaare oder interdigitierte Fingerstrukturen mit Abständen im Mikrometerbereich. In Abb. 1 ist schematisch ein auf Metallnanopartikeln basierter Chemiresistor gezeigt. Bei Chemiresistor-Messungen werden die Sensoren Lösungsmitteln in der Gas- oder Flüssigphase<sup>[42,55,109]</sup> ausgesetzt, welche zu Änderungen des spezifischen Widerstands des Metallnanopartikelfilms führen.



**Abb. 1**: Schematische Darstellung eines mit Lösungsmitteldämpfen beaufschlagten Metallnanopartikel-basierten Chemiresistors. Der Metallnanopartikelfilm ist auf einem Siliziumsubstrat mit interdigitierten Elektrodenstrukturen abgeschieden.

Üblicherweise wird das Chemiresistor-Signal als die auf den Ausgangswiderstand  $R_0$  normierte Widerstandsänderung ( $\Delta R/R_0$ ) aufgetragen. Die Umstellung von Gl. 1 als Ausdruck der relativen Widerstandsänderung  $\Delta R/R_0$  ergibt:<sup>[61]</sup>

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \exp(\beta \Delta \delta) \exp\left(\frac{\Delta E_{\rm A}}{k_{\rm B}T}\right) - 1 \qquad \qquad \text{Gl. 5}$$

Die beim Beaufschlagen der Filme mit Lösungsmitteldämpfen auftretende Widerstandsänderung wird auf zwei einander entgegenwirkende Effekte zurückgeführt.<sup>[61,63]</sup> Durch die eingelagerten Lösungsmittelmoleküle ändert sich zum einen die Permittivität der organischen Matrix. Häufig werden als Liganden Alkanthiole und -dithiole eingesetzt, welche eine niedrige Permittivität aufweisen ( $\varepsilon_r \sim 2$ ). Die Einlagerung von polareren Lösungsmitteln führt in dem Fall nach Gl. 3 zu einer Verringerung der Aktivierungsenergie und dieses nach Gl. 1 wiederum zu einer Abnahme des Widerstands. Der Permittivitätseffekt allein würde in diesem Fall zu negativen relativen Widerstandsänderungen führen (Gl. 5). Das Füllen freier Mikrokavitäten führt selbst bei der Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels zu einer Erhöhung der Permittivität. Zum anderen bewirken die in dem Film eingelagerten Lösungsmittelmoleküle eine Vergrößerung der Abstände zwischen den Metallnanopartikeln. Der Film quillt. Nach Gl. 1 und indirekt nach Gl. 3 führt dies zu einer Erhöhung des Widerstands. Die gemessenen Signale resultieren nach diesem Modell aus einem Zusammenspiel dieser beiden Effekte. Die Signalhöhe hängt von der Konzentration des Analyten  $C_{\rm f}$  in dem Assemblat ab, welche wiederum von der Konzentration des Analyten in der Gasphase  $C_v$  abhängt.<sup>[19]</sup>  $G_i$  und  $C_v$  können in unterschiedlichen Zusammenhängen miteinander stehen. Für die Menge des in dem Film sorbierten Analyten, welche mittels QCM-Messungen bestimmt werden kann, wurden lineare<sup>[30,38,44,110,111]</sup> und nichtlineare Abhängigkeiten von  $C_v$ gezeigt. Bei Letzteren wurden positiv<sup>[62]</sup> und negativ gewölbte Kurven<sup>[44,47,48,110]</sup> beobachtet (siehe Abb. 2).



**Abb. 2**: Schematische Darstellung von Sorptions-Isothermen, für welche lineare<sup>[30,38,44,110,111]</sup> (schwarze Linie), positiv<sup>[62]</sup> (blaue Linie) und negativ gewölbte<sup>[44,47,48,110]</sup> (rote Linie) Verläufe beobachtet wurden.

Ein linearer Verlauf der Sorptionsisotherme entspricht einer Verteilung gemäß des Henry-Gesetzes mit dem Verteilungskoeffizienten K:<sup>[19]</sup>

$$C_{\rm f} = K C_{\rm v}$$
 Gl. 6

Hiernach lösen sich die Analytmoleküle in der organischen Matrix, wobei sie statistisch in den Ketten verteilt sind. Eine Sättigungskurve, welche anhand des Langmuir-Modells<sup>[48]</sup> angepasst werden kann, kann auf eine Besetzung der Kavitäten in dem Film hindeuten.<sup>[112,113]</sup> Es wurden zudem nichtlineare Kurvenverläufe beobachtet<sup>[47]</sup>, welche mit dem Dual-mode sorption model<sup>[113]</sup> angepasst werden konnten. Dieses Modell beinhaltet die Kombination des Henryund des Langmuir-Modells und ist für die Beschreibung des Sorptionsverhaltens von Glassy polymers gängig. Für die relative Widerstandsänderung wurde eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration des in dem Film sorbierten Analyten gezeigt.<sup>[47,48]</sup> Für die Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung von  $C_v$  wurden somit ähnliche lineare<sup>[30,38]</sup> und nichtlineare<sup>[31,39,44,47,114]</sup> Kurvenverläufe beobachtet wie für die Sorptionsisothermen (Abb. 2). Der Verteilungskoeffizient ist zum einen vom Dampfdruck des Analyten abhängig. Je niedriger der Dampfdruck des Analyten ist, desto höher ist der im Filmmaterial abgeschiedene Anteil. Zum anderen ist der Verteilungskoeffizient durch die Affinität des Analyten zum Filmmaterial bestimmt. Je ähnlicher die Polaritäten der Liganden und der Analyten sind, desto größere Mengen werden im Filmmaterial sorbiert.<sup>[19]</sup> Dies ermöglicht die Einstellbarkeit der Selektivität der Sensoren gegenüber verschiedenen Analyten über die Funktionalität des Liganden. Die Polaritäten des Analyten und des Liganden beeinflussen auch bei gegebener Konzentration Cf die Höhe und Richtung der Sensorantwort.<sup>[44,63]</sup> Je stärker sich die Permittivitäten des Analyten und Liganden voneinander unterscheiden, desto größer ist die durch den sorbierten Analyten bewirkte Änderung der Permittivität der Ligandenmatrix.

Bei gegebener Konzentration *G* und bei gegebenen Permittivitäten hängen die Richtung und Höhe der Sensorantwort von der Flexibilität der Liganden ab.<sup>[19,44,62,115]</sup> Diese ist maßgeblich für die Quellbarkeit des Films. Ibañez et al.<sup>[115]</sup> zeigten, dass die Signalhöhen eines Films aus 1-Hexanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln für Toluoldampf 61 % bzw. 8 % betrugen, nachdem der Film für 1 min bzw. 1 h 1,6-Hexandithioldampf ausgesetzt wurde. Dies wurde auf die durch die Austauschreaktion zwischen dem 1-Hexanthiol und 1,6-Hexandithiol stattfindende Vernetzung des Films zurückgeführt, welche die Quellbarkeit des Films einschränkt.

Joseph et al.<sup>[44]</sup> untersuchten das Sensorverhalten von Goldnanopartikelfilmen, für welche das flexible Molekül 1,12-Dodecandithiol bzw. das starre Molekül 4-Staffan-3,3<sup>\*\*\*</sup>-Dithiol als

Linker verwendet wurden. Gegenüber allen verwendeten Analyten zeigte der mit dem starren Linker vernetzte Film negative und der mit dem flexiblen Linker vernetzte Film positive Antworten. Dieses Experiment legt nahe, dass durch die Verwendung eines nicht verformbaren Liganden die Quellbarkeit des Films so stark herabgesetzt wird, dass der Permittivitätseffekt den Sensormechanismus dominiert.

Ein weiterer Hinweis auf die Bedeutung der Flexibilität des Liganden ist die Abhängigkeit der Signalhöhe von der Ligandenlänge. Für Alkandithiol-vernetzte Goldnanopartikelfilme wurde eine exponentielle Zunahme mit zunehmender Kettenlänge beobachtet.<sup>[26,34]</sup> Neben der größeren Flexibilität längerer Ketten spielt hierbei auch die größere Anzahl an Sorptionsstellen für Analytmoleküle eine Rolle.

Des Weiteren zeigten Joseph et al.<sup>[63]</sup>, dass für dünne inselartige Filme aus Dithiol-vernetzten Goldnanopartikeln die Signalhöhe und -richtung von der Dicke des Films abhängen. Ein Film, welcher durch drei Beschichtungszyklen hergestellt wurde, zeigte für alle Analyten negative Signale. Nach dem fünften Beschichtungszyklus gingen die Antworten in den positiven Bereich über (Abb. 3). Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses Verhalten ist, dass die aus wenigen Monolagen bestehenden Schichten am Substrat immobilisiert sind, wodurch der Quelleffekt minimiert wird. Die Permittivitätsänderung ist somit der dominierende Sensoreffekt. Oberhalb eines gewissen Werts der Filmdicke ist diese für die Signalrichtung und -höhe irrelevant.<sup>[30]</sup>



**Abb. 3**: Chemiresistor-Antworten von Filmen aus 1,12-Dodecandithiol-vernetzten Goldnanopartikeln gegenüber den Dämpfen von Toluol, 4-Methyl-2-pentanon, 1-Propanol und Wasser (5000 ppm). Die Filme wurden in einem 3 bis 14 Zyklen umfassenden *Layer-by-Layer*-Verfahren hergestellt. Mit Genehmigung wiedergegeben aus "Y. Joseph, B. Guse, T. Vossmeyer, A. Yasuda, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12507–12514". Copyright 2008 American Chemical Society.

# 3.3 Superkristalle aus Liganden-stabilisierten anorganischen Nanopartikeln

Die Selbst-Assemblierung von Liganden-stabilisierten anorganischen Nanopartikeln zu periodisch angeordneten Strukturen, den sogenannten Superkristallen, stellt in der Nanotechnologie ein sehr bedeutendes Forschungsgebiet dar. Als Bausteine für die Superkristalle wurden eine Vielzahl von Liganden/Partikel-Systemen sowie diverse Kombinationen derer verwendet. Superkristalle können unterschiedliche Gittertypen und Morphologien aufweisen, welche von dünnen Filmen bis zu vielfältigen geometrischen Formen reichen.[116-124] fundamentalen Neben Fragestellungen zur Physik des Assemblierungsprozesses und dessen Kontrollierbarkeit<sup>[125–135]</sup> befassen sich zahlreiche Arbeiten mit den kollektiven Eigenschaften<sup>[116,118,122,123,136–140]</sup> der Superkristalle. Aufgrund der besonderen physikalischen Eigenschaften und der Möglichkeit auf diese über die Beschaffenheit der Bausteine Einfluss zu nehmen sind Superkristalle sehr interessant für und optische, elektronische, optoelektronische, mechanische katalytische Anwendungen.<sup>[116,117,120,122,128,136,140]</sup> Zudem dienen sie als Modellsysteme, um ein generelles Verständnis der Eigenschaften derartiger nanoskaliger Materialien zu erlangen.<sup>[104]</sup>

#### 3.3.1 Modell harter und weicher Kugeln

Liganden-stabilisierte anorganische Nanopartikel bestehen aus einem harten Kern und einer weichen Schale und können im Modell somit zwischen harten und weichen Kugeln eingeordnet werden.

Harte Kugeln zeichnen sich dadurch aus, dass sie starr und undurchdringbar sind. Bei kurzen Abständen stoßen sie sich als Folge des Pauli-Prinzips ab. Ansonsten weisen sie keine energetischen Wechselwirkungen zwischen einander auf.<sup>[116,141]</sup> Die Anordnung harter Kugeln ist ausschließlich durch die Entropie gesteuert. Wird ein System aus einem Fluid mit einem hohen Volumenanteil an suspendierten harten Kugeln betrachtet (Abb. 4), führt eine Ordnung der Kugeln zu einem Verlust der Konfigurationsentropie. Eine Umordnung der Partikel ist durch die Einnahme der Gitterplätze eingeschränkt. Jedoch wird dieser Entropieverlust durch die Zunahmen der Translations- und Rotationsentropien deutlich aufgewogen. Im geordneten Zustand steht den einzelnen Kugeln mehr Volumen zur Verfügung, welches eine Vibration und Rotation der Partikel um die Gitterpositionen ermöglicht. Die sichtbare Zunahme der Ordnung bei der Bildung eines Kristalls geht mit einer Zunahme der Unordnung auf kleinerer Skala

einher. Eine entropisch gesteuerte Kristallisation harter Kugeln wird als Kirkwood-Alder-Übergang bezeichnet. Für harte Kugeln ist die Ausbildung dichtester Packungen bei hohen Partikelvolumenfraktionen entropisch günstig.<sup>[116]</sup> Theoretische Berechnungen und Simulationen ergaben, dass die kubisch dichteste Packung dabei geringfügig stabiler ist als die hexagonal dichteste Packung.<sup>[142,143]</sup> Im Folgenden wird die kubisch flächenzentrierte Struktur der kubisch dichtesten Packung als fcc (*face-centered cubic*) und die hexagonal dichteste Packung als hcp (*hexagonal close-packing*) abgekürzt.



Abb. 4: Harte Kugeln in einem Fluid a) im geordneten und b) im ungeordneten Zustand. Mit Genehmigung wiedergegeben aus "M. A. Boles, M. Engel, D. V. Talapin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11220–11289". Copyright 2016 American Chemical Society.

Das Modell weicher Kugeln geht von ideal elastischen, nicht komprimierbaren Kugeln aus, welche somit verformt werden können, ohne ihr Volumen dabei zu ändern.<sup>[116]</sup> Ein Beispiel für weiche Kugeln sind Blockcopolymer-Mizellen. Während harte Kugeln eine maximale Dichte anstreben, ist für weiche Kugeln die Minimierung der Kontaktflächen zueinander die treibende Kraft.<sup>[144]</sup> Bei Blockcopolymer-Mizellen rührt diese aus dem Verlust der Konformationsentropie der Molekülketten bei Kontakt. Weiche Kugeln kristallisieren häufig in einer kubisch raumzentrierten (bcc: body-centered cubic) Struktur, welche eine geringere Kontaktfläche als die fcc- und hcp-Struktur aufweist.<sup>[116]</sup> Superkristalle aus Ligandenstabilisierten anorganischen Nanopartikeln kommen sowohl in einer bcc-Struktur als auch in dichtesten Packungen vor und können sich somit je nach Ligand/Partikel-System eher wie weiche oder harte Kugeln verhalten. Welche der beiden Anordnungen bevorzugt wird, hängt von dem Verhältnis der Ligandenlänge in vollständig ausgestrecktem Zustand zum Radius des harten anorganischen Kerns L/r ab.<sup>[66,145,146]</sup> Es wurde gezeigt, dass der Übergang von fcc zu bcc bei einem Verhältnis von  $L/r \sim 0.7$  stattfindet.<sup>[146]</sup> Eine geometrische Betrachtung ergibt, dass ab diesem Wert in einem bcc-Kristall die Liganden von Partikeln in zweitnächster Nachbarschaft anfangen sich zu berühren.<sup>[66]</sup> Eine Anordnung in ein fcc-Gitter ist ab  $L/r \gtrsim 0.7$  aufgrund der starken elastischen Verformung der Ligandenhüllen ("*chain packing frustration"*) ungünstig.<sup>[145]</sup>

#### 3.3.2 Wechselwirkungen bei der Selbst-Assemblierung

Die oben vorgestellten Modelle der weichen und harten Kugeln stellen vereinfachte Modelle zum Voraussagen der bevorzugten Kristallstruktur dar. Bei der Selbst-Assemblierung von kolloidalen Nanopartikeln zu Superkristallen sind jedoch noch weitere Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Die Kombination dieser ergibt die effektiven interpartikulären Wechselwirkungen, welche für den Assemblierungsprozess bestimmend sind. Solange die effektiven interpartikulären Wechselwirkungen repulsiv sind (positive freie Energie), bleiben die Nanopartikel in Lösung. Ein Wechsel von repulsiven zu attraktiven Wechselwirkungen (negative freie Energie) kann durch das Verdampfen des Lösungsmittels und somit durch das Aufkonzentrieren der Partikel, das Einleiten eines schlechten Lösungsmittels oder das Erniedrigen der Temperatur erreicht werden, welches eine Aggregation der Nanopartikel herbeiführt. Die bei dem Assemblierungsprozess auftretende Änderung der freien Energie  $\Delta F$ setzt sich aus Änderungen der inneren Energie  $\Delta U$  und der Entropie  $\Delta S$  zusammen:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$
GI. /

**C1** 7

Diese resultieren jeweils aus Kern-zu-Kern- und Ligand-zu-Ligand-Wechselwirkungen:

$$\Delta S \approx \Delta S_{\text{Kern}} + \Delta S_{\text{Lig}}$$
Gl. 8

$$\Delta U \approx \Delta U_{\rm Kern} + \Delta U_{\rm Lig}$$
 Gl. 9

Die Entropieänderung  $\Delta S_{\text{Kern}}$  setzt sich aus Änderungen der Konfigurations-, Translations- und Rotationsentropie zusammen (siehe oben):

$$\Delta S_{\text{Kern}} \approx \Delta S_{\text{Konf}} + \Delta S_{\text{Trans}} + \Delta S_{\text{Rot}}$$
 Gl. 10

Die Energieänderung  $\Delta U_{\text{Kern}}$  ergibt sich hauptsächlich aus den Van-der-Waals-Anziehungskräften zwischen den Partikelkernen:

$$\Delta U_{\rm Kern} \approx \Delta U_{\rm vdW} \qquad \qquad {\rm Gl. 11}$$

Bei einem guten Lösungsmittel (d. h. dass die freie Energie des Mischens von Ligand und Lösungsmittel negativ ist) wirkt dem Zusammenlagern der Partikel, welches einem Entmischungsvorgang zwischen Ligand und Lösungsmittel entspricht, der daraus resultierende Entropieverlust entgegen.  $\Delta S_{Lig}$  ergibt sich somit aus der mit dem Entmischungsvorgang einhergehenden Entropieverringerung:

$$\Delta S_{\rm Lig} \approx \Delta S_{\rm Osmose} \qquad \qquad {\rm Gl. \ 12}$$

Zudem wirkt der Annäherung der Partikel eine elastische Abstoßung entgegen. Die Interdigitation der Liganden führt zur Kompression oder Dehnung des Ligandenrückgrats, wodurch *gauche*-Defekte (*gauche*-Stellungen bei bestimmten Sequenzen der Molekülketten) entstehen. Diese führen zu einer Erhöhung der Verformungsenergie bei Kontakt.

Bei einem schlechten Lösungsmittel, d. h. bei schwachen Ligand-Lösungsmittel-Wechselwirkungen oder nach dem Verdampfen des Lösungsmittels treten dagegen mit der elastischen Abstoßung konkurrierende anziehende Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Liganden auf.  $\Delta U_{Lig}$  ergibt sich für ein schlechtes Lösungsmittel somit aus dem elastischen Widerstand gegen Verformungen der Liganden und den London-Anziehungskräften zwischen den Liganden.

$$\Delta U_{\rm Lig} \approx \Delta U_{\rm elast} + \Delta U_{\rm London}$$
Gl. 13

Die effektiven interpartikulären Wechselwirkungen resultieren demnach aus dem Zusammenspiel von Van-der-Waals-Anziehungskräften zwischen den Kernen sowie zwischen den Liganden und osmotischer und elastischer Abstoßung der Liganden.

In Abb. 5 ist das Wechselwirkungspotenzial in Abhängigkeit vom Abstand zweier Partikel für den Fall eines guten und eines schlechten Lösungsmittels (bzw. für Vakuum) gezeigt. Bei einem guten Lösungsmittel dominieren die repulsiven Wechselwirkungen, d. h. das Wechselwirkungspotenzial ist positiv. Bei einem schlechten Lösungsmittel oder nach dem Verdampfen des Lösungsmittels durchläuft das Potenzial ein Minimum, welches die thermische Energie des Systems  $k_{\rm B}T$  im Betrag deutlich übersteigt. Hier dominieren die attraktiven Wechselwirkungen.<sup>[116]</sup>



Abb. 5: Effektives Wechselwirkungspotenzial u zwischen Liganden-stabilisierten anorganischen Nanopartikeln in Abhängigkeit von ihrem Abstand  $r_{c-c}$  zueinander. Der Farbverlauf von schwarz bis hellgrau der Potenzialkurven repräsentiert den Übergang von einem guten zu einem schlechten Lösungsmittel. Mit Genehmigung übernommen aus "M. A. Boles, M. Engel, D. V. Talapin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11220–11289". Die Beschriftung wurde angepasst. Copyright 2016 American Chemical Society. "This is an unofficial adaptation of an article that appeared in an ACS publication. ACS has not endorsed the content of this adaptation or the context of its use." Zu finden unter: <u>http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.6b00196</u>

Pileni und Mitarbeiter<sup>[147]</sup> zeigten für 1-Dodecanthiol-stabilisierte Goldnanopartikel, dass die Verwendung von Lösungsmitteln, für welche ein positives Wechselwirkungspotenzial berechnet wurde (z. B. Hexan), zu einer filmartigen Morphologie der Superkristalle führt. Dagegen wurden bei Lösungsmitteln wie Toluol, für welche ein negatives Potenzial berechnet wurde, facettierte, polyedrische Superkristalle beobachtet. Simulationen der Brownschen Dynamik ergaben, dass bei attraktiven Wechselwirkungen das Wachstum der Kristalle bereits in Lösung beginnt (homogene Nukleation), während bei repulsiven Wechselwirkungen keine Keimbildung einsetzt. Hier findet während des Verdampfens des Lösungsmittels ein Layer-bylayer Wachstumsprozess statt, welcher mit einer 2D-Lage am Substrat oder an der Grenzfläche zwischen dem Lösungsmittel und der Luft beginnt und sich mit einem schrittweisen Stapeln weiterer Lagen fortsetzt (heterogenes Wachstum). Zudem untersuchten Pileni und Mitarbeiter den Einfluss der Partikelgröße. Für in Toluol gelöste Nanopartikel mit 4 und 5 nm großen Goldkernen wurden filmartige Morphologien beobachtet, während Nanopartikel mit 6 bis 8 nm großen Goldkernen sich zu polyedrischen Superkristallen zusammenlagerten (Abb. 6). In Übereinstimmung damit waren die berechneten Wechselwirkungen der kleineren Partikel repulsiv. Erst oberhalb einer Partikelgröße von 5 nm ist der Beitrag der Van-der-Waals-Anziehung zwischen den Kernen groß genug, dass die effektiven Wechselwirkungen attraktiv werden.



**Abb. 6**: SEM-Bilder von Superkristallen aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln, welche nach dem Aufbringen der in Toluol gelösten Goldnanopartikeln auf Siliziumsubstraten durch Selbst-Assemblierung entstanden sind. Die Durchmesser der Goldkerne betragen ~ 8 nm in a) und b), ~ 7 nm in c) und d), ~ 6 nm in e) und f), ~ 5 nm in g) und h) und ~ 4 nm in i) und j). Die Skalierungsbalken links entsprechen 10  $\mu$ m und rechts 1  $\mu$ m. Copyright 2011 Wiley. Mit Genehmigung wiedergegeben aus "N. Goubet, J. Richardi, P.-A. Albouy, M.-P. Pileni, *Adv. Funct. Mater.* 2011, *21*, 2693–2704".

Die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Superkristalle weisen Morphologien und interpartikuläre Abstände auf, die durch das Zusammenspiel der elastischen Abstoßung der Liganden und der Van-der-Waals-Anziehung bestimmt sind. Für die interpartikulären Abstände ist vor allem die Ligandenlänge ausschlaggebend. In Übereinstimmung mit experimentellen Daten wurde eine Verschiebung der Position des Minimums der Potenzialkurven zu größeren Abständen für längere Ketten berechnet.<sup>[132]</sup> Zudem wurde für Ölsäure-stabilisierte PbS-Nanopartikel gezeigt, dass der interpartikuläre Abstand je nach verwendetem Lösungsmittel um 30 % variieren kann.<sup>[130]</sup> Dies wurde damit erklärt, dass sich bei der Verwendung eines schlechten Lösungsmittels die Ligandenhüllen zusammenziehen, um den Kontakt mit dem schlechten Lösungsmittel bis zum Eintrocknen mit Lösungsmittel gequollen.<sup>[116]</sup> Neben der Ligandenlänge<sup>[132,148]</sup>, der Kerngröße<sup>[147,149]</sup> und dem Lösungsmittel<sup>[129,147,150]</sup> wurden auch die Temperatur<sup>[131,135]</sup>, die Krümmung der Oberfläche<sup>[151]</sup> und die Größe der Facetten der Nanopartikeloberfläche<sup>[134,135]</sup> als Einflussfaktoren auf die effektiven interpartikulären Wechselwirkungen und somit die Struktur der Ligandenhüllen untersucht.<sup>[116]</sup>

Zur Vorhersage der interpartikulären Abstände können neben molekulardynamischen Simulationen auch geometrische Modelle wie das *Optimal Packing Model* (OPM)<sup>[66]</sup> verwendet werden. Dieses betrachtet die Ligandenanordnung in der Verbindungslinie zwischen zwei Partikeln (Abb. 7). Für das von den Liganden eingenommene Volumen wird das Volumen  $V_0$ eines Zylinders mit der Grundfläche  $A_0$  und der Länge L angenommen.  $A_0$  ist hierbei die Fläche, die die Kopfgruppe des Liganden auf dem Partikel einnimmt und L die Länge des Liganden in seiner *all-trans*-Konformation. Der Partikelmittelpunkt und die Fläche  $A_0$  spannen einen Kegel auf. Das OPM geht von einer dichtesten und gleichzeitig optimalen Ligandenpackung zwischen zwei Partikeln aus, wenn für das Volumen  $V_1$  des Kegelabschnitts zwischen der Partikeloberfläche und dem halben interpartikulären Abstand (d. h. zwischen  $A_0$  und  $A_1$ ) und dem Volumen des Zylinders  $V_0$  gilt:

$$V_l = V_0 \lambda \qquad \qquad \text{Gl. 14}$$

Für Alkanthiol-stabilisierte Goldnanopartikel entspricht  $\lambda = 1$ . Die überlappenden Liganden zwischen den Kernen sind demnach genauso dicht gepackt wie vollständig ausgestreckte Liganden, denen das Volumen des Zylinders mit der Grundfläche  $A_0$  und der Länge L zur Verfügung steht. Für den effektiven Radius  $r_{\text{eff}} (= D_{nn}/2, \text{siehe Abb. 7})$ , welcher den halben interpartikulären Abstand enthält, ergibt sich nach diesem Modell folgende Gleichung:

$$\frac{r_{\rm eff}}{r} = \left(1 + \frac{3L}{r}\right)^{\frac{1}{3}}$$
Gl. 15



**Abb. 7**: Schematische Darstellung des OPMs. **a**) Ein einzelner harter Kern mit dem Radius *r* mit adsorbiertem Ligand der Länge *L* im vollständig ausgestreckten Zustand. Dieser befindet sich in einem Zylinder mit der Grundfläche  $A_0$  und der Länge *L*.  $A_0$  ist hierbei die Fläche, die die Kopfgruppe des Liganden auf dem Partikel einnimmt. Der Partikelmittelpunkt und  $A_0$  spannen einen Kegel auf. **b**) Die überlappenden Kegel benachbarter Partikel.  $D_{nn}$  ist der Abstand zwischen deren Mittelpunkten, *I* ist das Volumen des von den Flächen  $A_0$  und  $A_1$  begrenzten Kegelabschnitts. Das Volumen *V*<sub>1</sub> entspricht dem Volumen  $V_0 = A_0 \cdot L$ . Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry übernommen aus "U. Landman, W. D. Luedtke, *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 1–22". Die Beschriftung wurde angepasst.

#### **3.4** Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS)

Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (englisch: grazing-incidence small-X-ray-scattering, abgekürzt: GISAXS) sich wichtige angle hat als eine Charakterisierungsmethode für mikro- und nanostrukturierte dünne Filme verschiedener Materialklassen wie Keramiken, Metalle, Halbleiter, Polymere und Biomaterialien etabliert.[152,153] Anhand GISAXS können laterale und vertikale Abstände der nano- und mikroskaligen Strukturen, deren Form, Größe und Größenverteilung ermittelt werden. GISAXS kann sowohl zur Untersuchung der Oberflächenstruktur als auch der im Inneren liegenden Probenteile verwendet werden. GISAXS ist somit eine komplementäre Methode zu mikroskopischen Verfahren wie der Rasterkraftmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie. Gegenüber mikroskopischen Methoden hat GISAXS die Vorteile, dass größere Teile der Proben (einige mm<sup>2</sup>) vermessen werden können und in situ-Experimente unter verschiedenen Bedingungen möglich sind.<sup>[152,154,155]</sup> GISAXS ist z. B. bei der Charakterisierung von Superkristallen aus Liganden-stabilisierten anorganischen Nanopartikeln von großer Bedeutung. Neben der Bestimmung von Gitterparametern dient GISAXS zur Verfolgung von durch Lösungsmittel oder Temperatur induzierten Phasenübergängen.<sup>[127,156]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde GISAXS verwendet, um die durch Lösungsmitteldämpfe bewirkten Änderungen der Abstände zwischen Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln im Subnanometerbereich zu detektieren.

#### 3.4.1 Grundlagen

Die GISAXS zugrundeliegende Methode ist die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), bei welcher der Röntgenstrahl eine Probe durchdringt. Im Unterschied dazu nutzt GISAXS die in Abb. 8 gezeigte Reflexionsgeometrie. Hierbei trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl in einem sehr kleinen Winkel von einigen Zehntel Grad auf eine Oberfläche. Bei der Vermessung sehr dünner Filme bietet diese Reflexionsgeometrie gegenüber der bei SAXS verwendeten Transmissionsgeometrie den Vorteil, dass durch den längeren Weg, den der Strahl aufgrund des streifenden Einfalls in der Probe zurücklegt, eine bis zu 1000-fach höhere Streuintensität erreicht wird. Dies ermöglicht die Charakterisierung von Filmen mit einer Dicke im Nanometerbereich.<sup>[152,155,157]</sup>



**Abb. 8:** Streugeometrie des GISAXS-Experiments in einem kartesischen Koordinatensystem dargestellt. Der einfallende Röntgenstrahl verläuft in Richtung der x-Achse, die Flächennormale der Probenoberfläche ist parallel zur z-Achse und die Detektorebene parallel zur y-Achse ausgerichtet. Der Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor  $k_1$ trifft mit einem sehr kleinen Einfallswinkel  $\alpha_1$  auf die Probenoberfläche, an welcher er mit Austrittswinkeln von  $\alpha_1$  und  $\theta_1$  in z- bzw. y-Richtung entlang dem Wellenvektor  $k_1$  gestreut wird. Der austretende Primärstrahl und der reflektierte Strahl sind hier nicht eingezeichnet. Mit Genehmigung wiedergegeben aus "A. Frömsdorf, R. Čapek, S. V. Roth, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 15166–15171". Copyright 2006 American Chemical Society. In kolorierter Version zu finden unter www.GISAXS.de.

Der Strahlengang durch den auf einem Substrat aufgebrachten dünnen Film ist für unterschiedliche Einfallswinkel in Abb. 9 gezeigt. Bei Einfallswinkeln kleiner als der kritische Winkel des Films (Abb. 9 a) kann der Strahl totalreflektiert werden. Je nach Energie der Röntgenstrahlung und der Elektronendichte des Materials kann ein Teil des Strahls den Film an der Oberfläche durchdringen, an welcher er gestreut wird. Die Wahl sehr kleiner Winkel ermöglicht die Untersuchung von Oberflächen. Ein Vorteil dieser Messmethode ist, dass durch die geringe Eindringtiefe eine Streuung durch das Substrat vermieden wird. Bei Einfallswinkeln größer als der kritische Winkel des Films und kleiner als der kritische Winkel des Substrats (Abb. 9 b) dringt der gesamte Strahl in das Filmmaterial ein, wobei er an der Grenzfläche gebrochen wird. Je nach optischer Dicke des Films, wird der Strahl vollständig im Filmmaterial gestreut oder er dringt bis an die Substratoberfläche, an welcher er totalreflektiert wird. Auf dem Weg aus dem Filmmaterial wird er gestreut und beim Austritt gebrochen. Bei Einfallswinkeln größer als der kritische Winkel des Substrats (Abb. 9 c) sind die Brechung und die Reflexion deutlich reduziert.<sup>[157]</sup>



**Abb. 9:** Ausbreitung eines Röntgenstrahls in einem auf einem Substrat aufgebrachten dünnen Film für unterschiedliche Einfallswinkel  $\alpha_i$ : **a**)  $\alpha_i$  ist kleiner als der kritische Winkel des Films  $\alpha_{c,f}$ . **b**)  $\alpha_i$  ist größer als  $\alpha_{c,f}$ , der Einfallswinkel des durch den Film gebrochenen Strahls  $\tilde{\alpha}_i$  ist jedoch kleiner als der kritische Winkel des Substrats  $\alpha_{c,s}$ . **c**)  $\alpha_i$  und  $\tilde{\alpha}_i$  sind größer als  $\alpha_{c,s}$ . Die roten durchgezogenen Linien stellen den Großteil des Strahlungsflüsses dar, während die gepunkteten Pfeile die durch Reflexion abgetrennten kleineren Strahlungsflüsse repräsentieren. Die kritischen Winkel  $\alpha_{c,f}$  und  $\alpha_{c,s}$  sind anhand der blauen Linien dargestellt. Mit Genehmigung wiedergegeben aus "T. Li, A. J. Senesi, B. Lee, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11128–11180". Copyright 2016 American Chemical Society.

Je nach Messbedingungen treffen der Primärstrahl, der reflektierte Strahl und die Streustrahlung auf einen ortsempfindlichen, zweidimensionalen Detektor. Hierfür finden gasgefüllte Drahtnetz-Detektoren, CCD-Detektoren und seltenerdendotierte Bildplatten Verwendung, welche sich in einem Abstand von 1 bis zu 4 m für GISAXS oder bis zu 13 m für GIUSAXS (*grazing-incidence ultrasmall-angle X-ray-scattering*) zur Probe befinden. Um eine Schädigung des Detektors zu verhindern, werden der starke Primärstrahl und reflektierte Strahl häufig mit einem Primärstrahlfänger blockiert.<sup>[155]</sup>

Die anhand von GISAXS erhaltenen Streubilder sind durch die Reflexion und Brechung komplizierter als die durch SAXS gemessenen Streubilder. Die Streugeometrie des GISAXS-Experiments ist in Abb. 8 gezeigt. In einem kartesischen Koordinatensystem fällt der Röntgenstrahl in Richtung der *x*-Achse ein, die Flächennormale der Probenoberfläche verläuft parallel zur *z*-Achse und die Detektorebene ist parallel zur *y*-Achse ausgerichtet. Der mit dem Wellenvektor  $k_i$  auf die Probenoberfläche eintreffende Röntgenstrahl wird entlang des Wellenvektors  $k_{\rm f}$  gestreut. Die Austrittswinkel sind hierbei  $\alpha_{\rm f}$  und  $2\theta_{\rm f}$  in z- bzw. y-Richtung.<sup>[155]</sup> Wird die Gleichung  $\alpha_{\rm f} = \alpha_{\rm i}$  erfüllt, handelt es sich um eine Reflexion (siehe z. B. Abb. 11). Für diffuse Streuung gilt  $\alpha_{\rm f} \neq \alpha_{\rm i}$ .<sup>[152]</sup> Der Streuvektor  $\vec{q}$  der gestreuten Strahlung ist definiert als:<sup>[155]</sup>

$$\vec{q} = q_x, q_y, q_z \qquad \qquad \text{GI. 16}$$

mit den Komponenten:

$$q_x, q_y, q_z = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{bmatrix}$$
Gl. 17

 $\lambda$  entspricht hier der Wellenlänge des Röntgenstrahls. Die Intensität der Streustrahlung *I*, welche aus der lateralen Elektronendichteverteilung der auf einem Substrat befindlichen Streuobjekte (Inseln) resultiert, entspricht dem Produkt des Betragsquadrats des Formfaktors *F* und der Interferenzfunktion oder Strukturfaktor *S*:<sup>[154,155]</sup>

$$I(\vec{q}) = \langle |F|^2 \rangle S(q_{\rm II})$$
Gl. 18

 $q_{II} = (q_{x_i}q_y)$  ist hierbei die laterale Komponente des Streuvektors. Bei Assemblaten aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln ist die Streustrahlung im Wesentlichen durch die Metallkerne gegeben. Die organische Hülle trägt nur geringfügig dazu bei. Der Formfaktor enthält Informationen über die strukturellen Eigenschaften der einzelnen Objekte wie Form, Größe und Orientierung. Die Interferenzfunktion beschreibt die Lage der Streuobjekte, d.h. ihre Abstände und bei kristallinen Systemen zudem die Gitterparameter, Symmetrie, Dimensionen und Orientierungen.<sup>[158]</sup> In konzentrierten Systemen ist das GISAXS-Streubild stark von der Interferenzfunktion beeinflusst, während sich diese bei ungeordneten Systemen einem Wert von 1 nähert. Die Streuintensität ist dann ausschließlich durch den Formfaktor gegeben.<sup>[154]</sup> Bei Einfallswinkeln  $\alpha_i \gg \alpha_{c,s}$  (z. B. bei SAXS) kann die Bornsche Näherung (BA) zur Beschreibung des Formfaktors verwendet werden. *F* entspricht hierbei der Fourier-

$$F(\vec{q}) = \int_{V} \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV$$
 Gl. 19

Hier sind  $\vec{r}$  ein Ortsvektor,  $\rho$  die Elektronendichte und *V* das Volumen einer Insel.<sup>[154]</sup>

Durch die bei GISAXS-Experimenten verwendeten kleinen Winkel können dynamische Effekte wie die oben beschriebene Reflexion und Brechung auftreten. Die BA ist zur Beschreibung des Formfaktors in diesem Fall nicht geeignet. Um diese Effekte zu berücksichtigen, muss der Formfaktor anhand der *Distorted Wave-Born Approximation* berechnet (DWBA) werden. Die in der DWBA behandelten Streuprozesse (Abb. 10) beinhalten Streuung, Streuung mit vorangegangener und/oder nachfolgender Reflexion. Durch die kohärente Interferenz der an den unterschiedlichen Streuprozessen beteiligten Wellen ergibt sich ein effektiver Formfaktor  $F_{DWBA}$ :

$$F_{\text{DWBA}}(\vec{q}_{\text{II}}, k_{\text{i}}^{\text{z}}, k_{\text{f}}^{\text{z}}) = F(\vec{q}_{\text{II}}, q_{z}) + R(\alpha_{\text{f}})F(\vec{q}_{\text{II}}, -p_{z}) + R(\alpha_{\text{i}})F(\vec{q}_{\text{II}}, p_{z}) + R(\alpha_{\text{i}})R(\alpha_{\text{f}})F(\vec{q}_{\text{II}}, -q_{z})$$
Gl. 20

Die vier Terme sind durch die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten des Substrats  $R(\alpha_i)$  und  $R(\alpha_f)$  für die einfallende bzw. reflektierte Strahlung gewichtet und beinhalten jeweils den klassischen von den Wellenvektoren abhängigen Formfaktor F mit  $\pm q_z = \pm (k_f^z - k_i^z)$  und  $\pm p_z = \pm (k_f^z + k_i^z)$ .<sup>[154]</sup>



**Abb. 10:** Die vier Terme der DWBA. Die roten Pfeile stellen die einfallenden und ausgehenden Wellenvektoren  $k_i$  und  $k_{\bar{i}}$  dar. Beim Auftreffen des Röntgenstrahls auf der Probenoberfläche kann dieser direkt durch die Inseln gestreut werden (Term 1), nach einer vorangegangenen Reflexion am Substrat gestreut werden (Term 2), zunächst gestreut werden mit anschließender Reflexion der gestreuten Strahlung (Term 3) oder der Primärstrahl wird nach einer Reflexion am Substrat gestreut und die gestreute Strahlung wird erneut am Substrat reflektiert (Term 4). Beim Ein- und Austreten ins bzw. aus dem Filmmaterial wird die Strahlung zudem gebrochen. Mit Genehmigung wiedergegeben aus "A. Frömsdorf, R. Čapek, S. V. Roth, *J. Phys. Chem. B* 2006, *110*, 15166–15171". Copyright 2006 American Chemical Society. In kolorierter Version zu finden unter www.GISAXS.de.

Die bei GISAXS-Experimenten erhaltenen Streubilder können unter den entsprechenden Messbedingungen als eine Überlagerung zweier Streubilder interpretiert werden: der Streuung um den direkten, transmittierten Strahl und der Streuung um den reflektierten Strahl (Abb. 11). Die beiden Streuzentren sind hierbei um einen Winkel von 2*a* voneinander getrennt.<sup>[159]</sup> Die durch den direkten und reflektierten Strahl erzeugten Streubilder können überlappen oder deutlich voneinander unterscheidbar sein und einzeln indiziert werden. Die Brechung äußert sich in Verschiebungen der Reflexpositionen, anhand welcher der Brechungsindex des Probenmaterials bestimmt werden kann.<sup>[157]</sup>



**Abb. 11**: Schematische Darstellung eines GISAXS-Streubilds. Die sechs schwarzen bzw. weißen Punkte stellen die durch den transmittierten Primärstrahl (roter durchgezogener Pfeil) bzw. reflektierten Strahl (roter gepunkteter Pfeil) erzeugten Streubilder dar. - $\alpha_i$  bzw.  $\alpha_i$  sind die Austrittswinkel des transmittierten bzw. reflektierten Strahls. Mit Genehmigung wiedergegeben aus "B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K.-W. Kim, T. Chang, M. Ree, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4311–4323". Copyright 2005 American Chemical Society.

Tritt keine Reflexion auf, wie bei optisch dicken Filmen, Filmen mit rauer Oberfläche (z.B. inselartig angeordnete 3D-Superkristalle aus Nanopartikeln) und der Verwendung von Einfallswinkeln größer dem kritischen Winkel des Substrats, wird ausschließlich ein Streuzentrum beobachtet und die Berechnungen der Streuintensität vereinfachen sich.<sup>[157]</sup> Abgesehen von den zwei möglichen Streuzentren ist das Auftreten einer horizontal verlaufenden Linie verstärkter Streuintensität zwischen den beiden kritischen Winkeln (Abb. 12) ein charakteristisches Merkmal von GISAXS-Streubildern. Das sogenannte Yoneda-Maximum resultiert daraus, dass bei den kritischen Winkeln die aus den einfallenden und reflektierten Wellen erzeugten stehenden Wellen ihre maximale Amplitude erreichen. Das Yoneda-Maximum (Abb. 13) ist dem Formfaktor und der Interferenzfunktion in den gemessenen Streubildern zusätzlich überlagert.<sup>[152]</sup> Aufgrund der hohen Streuintensität kann das Yoneda-Maximum dazu verwendet werden Streukurven aus diesem Teil des Streubilds zu extrahieren.



Abb. 12: Seitenansicht des GISAXS-Experiments. Das Yoneda-Maximum tritt beim kritischen Winkel der Probe auf (nur ein kritischer Winkel der Probe dargestellt). Übernommen aus www.GISAXS.de. Die Beschriftung wurde angepasst.
#### 3.4.2 Untersuchung von Nanopartikel-Assemblaten mittels GISAXS

GISAXS-Streubilder ergeben sich wie oben dargestellt (Gl. 18) aus der Überlagerung des Formfaktors und der Interferenzfunktion. In Abb. 13 a) und b) sind simulierte Streubilder der einzelnen Komponenten gezeigt. In Abb. 13 a) ist zusätzlich das Yoneda-Maximum dargestellt. Für den Formfaktor sphärischer Partikel (Abb. 13 a) ergeben sich konzentrische Ringe und für die Interferenzfunktion eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters von Partikeln (Abb. 13 b) vertikale Streifen (Bragg *truncation rods*). Das aus der Überlagerung dieser beiden Streubilder erhaltene Streubild eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters aus sphärischen Partikeln ist in Abb. 13 c) dargestellt. Eine Streuung tritt nur in den Bereichen auf, in denen die Kombination der Streubilder des Formfaktors und der Interferenzfunktion ein Maximum aufweist. Die *truncation rods* werden somit durch den Formfaktor moduliert.



Abb. 13: Simuliertes Streubild des a) Formfaktors von sphärischen Partikeln (unter Verwendung der DWBA), b) der Interferenzfunktion eines hexagonalen 2D-Gitters aus Partikeln, c) eines hexagonalen 2D-Gitters aus sphärischen Partikeln, welches sich aus der Kombination der in a) und b) gezeigten Streubilder ergibt. Das Yoneda-Maximum ist durch einen roten Pfeil angezeigt. Übernommen aus www.GISAXS.de.

In Abb. 14 sind gemessene Streubilder von auf einer Wasseroberfläche durch das Langmuir-Verfahren hergestellten Monolagen aus Silbernanopartikeln gezeigt<sup>[160]</sup>. In dem Langmuir-Verfahren wird eine Nanopartikel-Lösung auf eine Wasseroberfläche aufgetragen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden die Partikel durch das Zusammenschieben der die Flüssigkeit begrenzenden Barrieren zu monolagigen Filmen zusammengelagert. Bei geringen Oberflächendrücken  $\Pi$  von  $\leq 16$  mN/m wurden Bragg *truncation rods* gemessen (Abb. 14 oben), welche ausschließlich durch den Formfaktor moduliert waren. Die bei höheren Drücken ( $\Pi = 20$  mN/m bzw.  $\Pi = 26$  mN/m) beobachtete Veränderung der Streubilder wurde mit einem Übergang von einer Monolage zu einer Bi- (Abb. 14 Mitte) bzw. Multilage (Abb. 14 unten) gedeutet. Die in Abb. 14 (unten) sichtbaren Bragg-Maxima resultieren aus dem Auftreten einer Interferenzfunktion entlang der  $q_z$ -Richtung, welche die vertikale Korrelation der gestapelten Nanopartikellagen enthält.



Abb. 14: GISAXS-Streubilder von auf der Wasser/Luft-Grenzfläche bei unterschiedlichen Oberflächendrücken (*II*) selbst-assemblierten Silbernanopartikeln. Mit Genehmigung von Springer wiedergegeben aus "P. Siffalovic, K. Vegso, M. Hodas, M. Jergel, Y. Halahovets, M. Pelletta, D. Korytar, Z. Zaprazny, E. Majkova, in *X-Ray Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization* (Ed.: C.S.S.R. Kumar), Springer, Berlin, Heidelberg, 2016, pp. 507–544". Copyright 2016 Springer.

Bei 3D-Assemblaten aus anorganischen Nanopartikeln wird der Strahl im Volumen des Assemblats gestreut. Ab einer gewissen Schichtdicke kann der einfallende Strahl dabei so stark geschwächt werden, dass er die Substratoberfläche nicht erreicht. Die für GISAXS-Streubilder charakteristischen truncation rods können bei 3D-Assemblaten aus Nanopartikeln vollständig verschwinden und das gemessene Streubild geht in ein SAXS-Streubilder über. Hierbei werden bei Superkristallen aus Nanopartikeln, welche große kristalline Nanopartikeldomänen bzw. eine hohe Orientierung dieser entlang einer Richtung aufweisen, einzelne Beugungspunkte in beobachtet, Streubildern während bei Orientierung den einer statistischen der Nanopartikeldomänen oder beim Vorliegen polyedrischer Superkristalle (wie in Abb. 6 a-f)

ringförmige Streumuster ähnlich wie bei der Pulverdiffraktometrie gemessen werden. Die Indizierung der Bragg-Reflexe erfolgt hierbei analog zu anderen Streumethoden. In Abb. 15 sind beispielhaft GISAXS-Streubilder von 3D-Superkristallen aus PbSe-Nanopartikeln gezeigt<sup>[161]</sup>, welche ein ringförmiges Muster (Abb. 15 a) und diskrete Beugungspunkte (Abb. 15 b) aufweisen. Die höhere Orientierung der Domänen der PbSe-Nanopartikel in Bildabschnitt b) im Vergleich zu a) wurde durch einen langsameren Trocknungsvorgang der aufgetropften PbSe-Lösung erreicht.



Abb. 15: GISAXS-Streubilder von Superkristallen aus PbSe-Nanopartikeln, welche durch das Auftropfen einer PbSe-Nanopartikel-Lösung hergestellt wurden. Der Trocknungsvorgang dauerte 4 min **a**) und 60 min **b**). Die Reflexe wurden entsprechend einer fcc-Struktur indiziert. Mit Genehmigung übernommen aus "T. Hanrath, J. J. Choi, D. M. Smilgies, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2975–2988". Copyright 2009 American Chemical Society.

Eine geringe Halbwertsbreite der Reflexe und das Auftreten von Reflexen höherer Beugungsordnungen weisen auf eine hohe Ordnung des Assemblats, d.h. das Vorhandensein großer Domänen und auf eine geringe Abweichung der Partikelpositionen von den Gitterplätzen hin.

Anhand von 1-Octadecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln (1.7 nm im Durchmesser) wurde gezeigt<sup>[162]</sup>, dass die Ordnung der Nanopartikel-Assemblate durch die Temperatur beeinflusst werden kann. Die Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur (Abb. 16 a und d) auf 55 °C (Abb. 16 b und e) führte zu einer deutlichen Verringerung der Halbwertsbreite der Reflexe und dem Auftreten weiterer Reflexe in den GISAXS-Streubildern. Messungen bei einer erneuten Abkühlung auf Raumtemperatur (Abb. 16 c und f) zeigten, dass die Umordnung der Partikel bei erhöhter Temperatur reversibel war.



Abb. 16: GISAXS-Streubilder von Assemblaten aus 1-Octadecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln gemessen bei 29 °C a), 55 °C b) und nach dem erneuten Herunterkühlen auf 29 °C c) und die durch radiale Integration dieser Streubilder erhaltenen Streukurven d), e) und f). Die Reflexe sind entsprechend einer bcc-Struktur indiziert. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry übernommen aus "Y. Yu, A. Jain, A. Guillaussier, V. R. Voggu, T. M. Truskett, D.-M. Smilgies, B. A. Korgel, *Faraday Discuss.* 2015, *181*, 181–192".

# 3.5 Mikrogravimetrie mithilfe von Quarzkristall-Mikrowaagen (QCM)

Schwingquarze sind weitverbreitete Bauelemente in der Elektro- und Kommunikationstechnik. Sie finden z. B. in Signalgeneratoren und als Taktgeber in Uhren und Computern Anwendung. In Oszillatorschaltungen verbaut können Quarzkristalle aufgrund ihrer Piezoelektrizität durch das Anlegen einer Wechselspannung zu Schwingungen angeregt werden. Aufgrund der Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Masse dienen die Schwingquarze auch zur Mikrogravimetrie. In diesem Zusammenhang werden sie als Quarzkristall-Mikrowaagen (QCMs) bezeichnet. Ein weiterer gängiger Begriff ist Dickenscherschwinger oder TSM-Resonator (englisch für *thickness-shear-mode*). Quarzkristall-Mikrowaagen werden z. B. für die Schichtdickenbestimmung bei Aufdampfvorgängen im Vakuum eingesetzt. Da QCMs Massenänderungen im Nanogrammbereich detektieren können, werden sie auch als Sensoren betrachtet.<sup>[163,164]</sup> Mit sensitiven Materialien beschichtete QCMs können z.B. für die Gasdetektion eingesetzt werden.<sup>[61,110,165,166]</sup> Die Verwendung der QCMs in der Flüssigphase stellt vor allem in der Bioanalytik eine leistungsfähige Methode dar.<sup>[164]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden QCMs mit Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln beschichtet, um diese Lösungsmitteldämpfen auszusetzen und die Masse des dabei in der GNP-Beschichtung sorbierten Lösungsmittels zu bestimmen.

#### 3.5.1 Funktionsweise

Für sensorische Anwendungen werden Quarzkristalle verwendet, welche mit einem AT (*Ambient temperature*)-Schnitt in einem Winkel von 35° 10" in Bezug auf die optische Achse aus einem Mutterkristall gewonnen werden (Abb. 17 a). Diese weisen bei Raumtemperatur einen sehr geringen Temperaturkoeffizienten auf (Abb. 17 b).<sup>[163,164]</sup>



Abb. 17: a) Orientierung des AT-Schnitts des Quarzkristalls und b) Abhängigkeit der relativen Frequenzverschiebung der Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) von der Temperatur für verschiedene AT-Schnitte. Mit Genehmigung von Springer übernommen aus "J. Janata, *Mass Sensors, Principles of Chemical Sensors,* 2nd ed., 2009, pp 63-98". Copyright 2009 Springer. Die Beschriftung wurde angepasst.

Die gewünschte Eigenfrequenz des Quarzes ist über die Dicke einstellbar. In Abb. 18 ist eine Quarzkristall-Mikrowaage schematisch dargestellt.



Abb. 18: Schematische Darstellung einer Quarzkristall-Mikrowaage.

Auf der Ober- und Unterseite des scheibenförmigen Quarzkristalls sind Elektroden in der Form eines Schlüssellochs aufgebracht, welche um einen Winkel von 180° gegeneinander gedreht sind. Wird nun eine Wechselspannung angelegt, tritt aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts und der kristallinen Orientierung des Kristalls eine periodische, den Oszillationen des Wechselstroms folgende Scherdeformation auf (Abb. 19). Die Anregung dieser Scherschwingung erfolgt hierbei lediglich in dem Bereich zwischen den Elektroden.



Abb. 19: Inverser piezoelektrischer Effekt bei einem Dickenscherschwinger. Schwingquarz a) im Gleichgewicht (keine elektrische Spannung angelegt), b) beim Anlegen einer Gleichspannung. Beim Laden der Elektroden führt der Quarz eine Scherbewegung aus. Beim Umkehren der Polung der Spannung erfolgt die Scherbewegung in die entgegengesetzte Richtung. c) beim Anlegen einer Wechselspannung. Der Schwingquarz führt entsprechend den Oszillationen des Wechselstroms abwechselnd Scherdeformationen in die eine und andere Richtung aus. Er wird zur Scherschwingung angeregt. Copyright 2012 Wiley. Mit Genehmigung wiedergegeben aus "Banica, F.-G., *Acoustic-Wave Sensors* in *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*; JohnWiley& Sons, 2012".

Die bei der Scherschwingung auftretende laterale Verschiebung eines Punkts an der Kristalloberfläche weist im Zentrum der Elektroden ein Maximum auf und nimmt zu den Elektrodenrändern hin entsprechend einer Gaussfunktion ab.<sup>[163,167]</sup> Die an den Elektroden generierten Transversalwellen durchqueren den Quarz und werden an den gegenüberliegenden Elektroden hin und her reflektiert. Wenn die Phasenverschiebung bei einem vollen Umlauf (d.h. nach zweifacher Reflexion) einem Vielfachen von  $2\pi$  entspricht, interferieren die auftreffenden und umkehrenden Wellen konstruktiv miteinander. Der Schwingquarz ist somit in Resonanz. Die Resonanzbedingung ist erfüllt, wenn die Quarzdicke *t* einem Vielfachen der halben akustischen Wellenlänge  $\lambda$  entspricht (Gl. 21).

$$t = n\left(\frac{\lambda}{2}\right)$$
Gl. 21

Mit  $\lambda = v / f_{R,n}$  folgt daraus für die Resonanzfrequenz:

$$f_{R,n} = \frac{nv}{2t}$$
Gl. 22

Hier sind v die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Transversalwelle in der QCM und *n* eine ganze, ungerade Zahl.<sup>[168]</sup> Bei Resonanz bildet sich eine stehende Transversalwelle aus, deren Ausbreitungsrichtung senkrecht zu den Quarzoberflächen und die Auslenkung parallel zu

diesen verläuft. In Abb. 20 a) ist eine derartige stehende Transversalwelle entlang der Quarzdicke für den Grundzustand gezeigt. Die Welle weist auf halber Höhe des Quarzkristalls einen Knoten und an den Oberflächen Bäuche auf. QCMs können auch in Oberschwingungen betrieben werden. Die Nummer n des Obertons entspricht dabei der Anzahl der Knotenflächen parallel zur Quarzoberfläche.<sup>[167]</sup> n muss ungerade sein, da für eine Scherbewegung eine Knotenfläche in der Mitte des Quarzes (entlang der Dicke) gegeben sein muss und der Verlauf der Transversalwelle nur in diesem Fall eine Scherbewegung erlaubt. In Abb. 20 b) ist eine stehende Transversalwelle in der 3. Oberschwingung gezeigt.



Abb. 20: Stehende Transversalwelle im Profil (entlang der Quarzdicke) a) bei der Grundschwingung. In der Mitte des Quarzes befindet sich eine Knotenfläche und an den Oberflächen die Wellenbäuche. b) bei der 3. Oberschwingung. Der weiße Pfeil zeigt die Ausbreitungsrichtung der Transversalwelle und der schwarze die Richtung der lateralen Verschiebung an. Die laterale Verschiebung ist entlang der Quarzdicke an den Oberflächen maximal und an den Knotenflächen gleich null. Copyright 2012 Wiley. Mit Genehmigung übernommen aus "Banica, F.-G., Acoustic-Wave Sensors in Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications; JohnWiley& Sons, 2012". Die Beschriftung wurde angepasst.

Da die Transversalwellen an den Oberflächen die maximale Amplitude aufweisen (Abb. 20), ergibt sich eine besondere Oberflächensensitivität der QCMs. Eine starre Beschichtung auf der QCM-Oberfläche schwingt synchron mit dem Quarzkristall mit und führt dabei aufgrund ihrer Masse zu einer Änderung der Resonanzfrequenz.<sup>[168]</sup> Wird für die Last eine infinitesimal dünne Quarzschicht angenommen, um deren Höhe der Schwingquarz anwächst, ergibt sich ausgehend von der Resonanzbedingung (Gl. 21) im Grundzustand eine infinitesimal kleine Frequenzänderung (Gl. 23).<sup>[163]</sup>

$$\frac{\mathrm{d}f_{\mathrm{R}}}{f_{\mathrm{R}}} = -\frac{\mathrm{d}t}{t} \tag{G1. 23}$$

Nach Substitution und Umformen von Gl. 23 wird die Sauerbrey-Gleichung<sup>[169]</sup> (Gl. 24) erhalten, welche einen linearen Zusammenhang zwischen der Frequenzänderung  $\Delta f_{\mathbb{R}}$  und der durch die Beschichtung bewirkte Massenzunahme  $\Delta m_{q}$  der QCM beschreibt.<sup>[168]</sup>

Hier sind  $\rho_q$  die Dichte des Quarzkristalls,  $A_g$  die Fläche der kreisförmigen Elektroden und  $\mu_q$  der Schubmodul. In  $\mu_q$  geht die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalls ein, welche von der Orientierung des Quarzkristalls abhängt.

Aufgrund der getroffenen Annahmen ist die Sauerbrey-Gleichung nur für in Luft oder Vakuum betriebene QCMs mit akustisch dünner, starrer und homogener Beschichtung gültig. Sie wird dazu genutzt, die bei QCM-Messungen aufgezeichneten Frequenzänderungen in die Masse der Last umzurechnen. Bei der Last kann es sich neben Beschichtungen auch um Lösungsmittelmoleküle handeln, welche bei der Verwendung der QCMs als Gassensoren in deren sensitiven Beschichtungen sorbiert werden.

#### 3.5.2 Modellierung des Schwingverhaltens

Ein Schwingquarz ist sowohl durch elektrische als auch mechanische Größen charakterisiert. Da bei QCM-Messungen jedoch lediglich erstere zugänglich sind, ist es wichtig die Umwandlung beider Größen ineinander zu verstehen. Hierzu ist es hilfreich mechanische Modelle der Schwingquarze in elektrische Ersatzschaltbilder zu überführen. In Abb. 21 a) ist das mechanische Modell eines Schwingquarzes dargestellt. Es besteht aus einer Feder und einem Dämpfungsglied, an welche eine Masse  $m_q$  angebracht ist. Bei der Oszillation des Systems wird die Masse, welche die Trägheit des Systems darstellt, bewegt. Die Feder repräsentiert die Energiespeicherung durch elastische Deformation und das Dämpfungsglied die Energiedissipation durch Reibung. Im Ersatzschaltbild (Abb. 21 b) wird die Feder durch einen Kondensator mit der Kapazität  $C_q$ , das Dämpfungsglied durch einen Widerstand  $R_q$  und die Masse durch eine Spule mit der Induktivität  $L_q$  dargestellt.<sup>[167,170]</sup> Dieses einfache sogenannte Butterworth-van-Dyke (BVD)-Ersatzschaltbild dient zur Beschreibung eines unter Luft oder Vakuum nahe der Resonanzfrequenz betriebenen Schwingquarzes ohne bzw. mit geringer Last. Zur Modellierung des Schwingverhaltens von Quarzen mit beliebigen Lasten muss das allgemeinere Mason-Ersatzschaltbild herangezogen werden.<sup>[164]</sup>



**Abb. 21: a)** Mechanisches Modell und **b)** Butterworth-van-Dyke (BVD)-Ersatzschaltbild eines Schwingquarzes. Der schwarze Pfeil in a) zeigt die Richtung der Schwingung an. Die Feder, das Dämpfungsglied und die Masse  $m_q$  im mechanischen Modell entsprechen dem Kondensator mit der Kapazität  $C_q$ , dem Widerstand mit  $R_q$  und der Spule mit der Induktivität  $L_q$  im BVD-Ersatzschaltbild. In Reihe geschaltet bilden die drei Elemente  $R_q$ ,  $L_q$  und  $C_q$  den Bewegungszweig. In Parallelschaltung dazu befindet sich der durch die beiden Elektroden gebildete Plattenkondensator mit der Kapazität  $C_0$ . Copyright 2012 Wiley. Mit Genehmigung übernommen aus "Banica, F.-G., Acoustic-Wave Sensors in Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications; JohnWiley& Sons, **2012**". Die Beschriftung wurde angepasst.

Das BVD-Ersatzschaltbild besteht aus einem parallelen und seriellen Schwingkreis (Bewegungszweig). Der Bewegungszweig wird durch die drei in Reihe geschalteten Elemente  $R_q$ ,  $C_q$ ,  $L_q$  gebildet. Diesem ist der statische Zweig parallelgeschaltet, welcher die statische Kapazität  $C_0$  des durch die beiden Elektroden gebildeten Kondensators beinhaltet.<sup>[164]</sup> Die Admittanz *Y* des gesamten Ersatzschaltbilds ist durch Gl. 25 gegeben. Die Admittanz ist der Kehrwert der Impedanz *Z*, welche das Verhältnis aus angelegter Wechselspannung und Stromfluss darstellt.<sup>[163,168]</sup>

$$Y = i\omega C_0 + \frac{1}{R_q + i\omega L_q + 1/i\omega C_q}$$
Gl. 25

Hier sind  $i = (-1)^{1/2}$  und  $\omega$  die Kreisfrequenz. Der erste Term stellt dabei die Admittanz des statischen Zweigs und der zweite Term die des Bewegungszweigs dar. In der praktischen Anwendung wird der Stromfluss durch die beiden Zweige in Abhängigkeit von der Frequenz gemessen. Hierfür werden Netzwerkanalysatoren verwendet, welche die Impedanz bzw. Admittanz und die Phasenverschiebung in sogenannten Bode-Diagrammen darstellen.<sup>[163]</sup> Abb. 22 a) zeigt ein simuliertes Bode-Diagramm eines nahezu ungedämpften Schwingquarzes (sehr kleiner Widerstand  $R_q$ ). Hier werden zwei Resonanzfrequenzen, die Resonanzfrequenz  $f_R$ 

und die Antiresonanzfrequenz  $f_A$  beobachtet. Diese treten bei dem ersten und zweiten Phasennulldurchgang auf, bei welchen die Impedanz ein Minimum bzw. Maximum aufweist. Im Vergleich dazu sind bei einem gedämpften Schwingquarz (z. B. durch eine starke Beladung) vier Resonanzfrequenzen erkennbar (Abb. 22 b). Hier spalten sich  $f_R$  und  $f_A$  in  $f_{zmin}$  und  $f_s$  bzw.  $f_{zmax}$  und  $f_p$  auf.  $f_{zmin}$  und  $f_{zmax}$  sind die Frequenzen bei minimaler bzw. maximaler Impedanz und  $f_s$  und  $f_p$  die Frequenzen bei den Phasennulldurchgängen des Bewegungszweiges bzw. des parallelen (statischen) Schwingkreises.



**Abb. 22**: Simulierte Bode-Diagramme eines **a**) nahezu ungedämpften ( $R_q = 1 \ \Omega$ ) und **b**) eines gedämpften ( $R_q = 7000 \ k\Omega$ ) Schwingquarzes.<sup>[171]</sup>

In Abb. 23 sind simulierte Bode-Diagramme gezeigt, bei welchen die statische Kapazität  $C_0$ und die Größen des Bewegungszweigs  $C_q$ ,  $L_q$  und  $R_q$  (im mechanischen Modell die Elastizität, die Masse und die Dämpfung) systematisch variiert sind. Diese zeigen, dass mit zunehmendem  $R_q$  die Phasenverschiebung abnimmt. Die Zunahme der Größen  $C_0$ ,  $L_q$  und  $C_q$  führt zu einer Verschiebung der Impedanz und Phase zu geringeren Frequenzen.<sup>[164]</sup> Die Variation von *C*<sub>0</sub> führt zusätzlich zu einer Änderung des Verlaufs der Impedanz und der Phase. Bei gravimetrischen Messungen werden die durch die Beladung bewirkten Frequenzverschiebungen der QCMs aufgezeichnet, um daraus auf die Masse der Last rückzurechnen (Gl. 24).



Abb. 23: Simulierte Bode-Diagramme mit variierten Parametern:  $C_0$ ,  $R_q$ ,  $C_q$ ,  $L_q$ . Copyright 2000 Wiley. Mit Genehmigung wiedergegeben aus "A. Janshoff, H. Galla, C. Steinem, *Angew. Chemie* **2000**, *39*, 4004–4032".

Die Anwendbarkeit des BVD-Ersatzschaltbilds und der Sauerbrey-Gleichung ist nur bei geringer Dämpfung gegeben. Dieser Fall ist durch einen rechteckigen Verlauf der Phase (von -90° bis 90° bzw. 90° bis -90°) und das Auftreten des Impedanzmaximums und -minimums bei den Phasennulldurchgängen erkennbar (Abb. 22 a). Grate et al.<sup>[110]</sup> untersuchten die Dämpfung von QCMs (10 MHz), welche mit Liganden-stabilisierten ~ 3 nm

großen Goldnanopartikeln beschichtetet waren, in Abhängigkeit von der Masse der Beschichtung (Abb. 24). Bei Massebeladungen, welche Frequenzverschiebungen von > 10 kHz hervorriefen, stieg bei einigen Materialien (z. B. 1-Dodecanthiol-stabilisierten GNPs) der Widerstand (d. h. die Dämpfung) mit zunehmender Masse deutlich an. Die QCM-Antworten sind in dem Fall somit durch viskoelastische Effekte beeinflusst. Diese sind darauf zurückzuführen, dass die Beschichtungen nicht entlang der gesamten Schichtdicke synchron mit der QCM-Oberfläche mitschwingen. Bei Frequenzverschiebungen bis zu 10 kHz wurde jedoch für alle verwendeten Liganden ein sehr geringer Widerstand gemessen. In diesem Bereich stellen die beschichteten QCMs somit verlässliche Sensoren dar.



Abb. 24: Mithilfe eines Impedanzanalysators gemessener Widerstand in Abhängigkeit der Frequenzverschiebung, welche durch unterschiedliche Dicken der Beschichtung der QCM hervorgerufen wird. Die Messergebnisse einer mit 1-Dodecanthiol-stabilisierten GNPS beschichteten QCM sind durch die schwarzen Kreise dargestellt. Mit Genehmigung übernommen aus "J. W. Grate, D. A. Nelson, R. Skaggs, *Anal. Chem.* 2003, 75, 1868–1879". Copyright 2003 American Chemical Society. Die Beschriftung wurde angepasst.

# 3.6 Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS)

Dieses Kapitel enthält auf Deutsch übersetzte Teile der Veröffentlichung: "N. Olichwer, T. Koschine, A. Meyer, W. Egger, K. Rätzke, T. Vossmeyer, RSC Adv. **2016**, 6, 113163–113172". Übernommen mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Zu finden unter: http://dx.doi.org/10.1039/c6ra24241c

Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS) ist eine etablierte Methode zur Charakterisierung von Defekten in dünnen Schichten aller Materialklassen. Die Defekttypen umfassen Poren, Leerstellen in Kristallen und freie Volumina in amorphen Materialien. Die Bestimmung freier Volumina zwischen den Molekülketten ist vor allem für Polymere relevant.<sup>[172,173]</sup> PALS wurde z. B. zur Charakterisierung von Nanokomposit-basierten Membranen<sup>[174,175]</sup> und zur Untersuchung der Stabilität von Epoxid-Mischungen<sup>[176]</sup> und der Alterung von Polymerfilmen<sup>[177,178]</sup> genutzt.

PALS beruht auf der Abhängigkeit der Positronenlebenszeiten von den Abmessungen der Kavitäten im Festkörper. Die Lebenszeiten werden als die Zeitspanne zwischen dem Freisetzen der Positronen durch einen Reaktor oder eine <sup>22</sup>Na-Quelle und deren Annihilation in der Probe gemessen, welche durch die dabei freigesetzten Gammaquanten detektiert wird.<sup>[179]</sup> Beim Auftreffen von Positronen auf Metalle oder Halbleiter annihilieren die Positronen direkt unter der Wechselwirkung mit Elektronen der Probe. Das Vorliegen von Leerstellen kann durch die Lokalisierung der Positronen in diesen Bereichen geringer Elektronendichte zu verlängerten Lebenszeiten gegenüber den Positronen im defektfreien Material führen. Dieser Effekt wird zur Charakterisierung der Leerstellen in Metallen und Halbleitern<sup>[180,181]</sup> ausgenutzt.<sup>[182]</sup>

In isolierenden Materialien wie Polymeren können die Positronen als freie Positronen (Lebenszeit: ~ 400 ps) vorliegen oder einen wasserstoffähnlichen gebundenen Zustand mit einem Elektron eingehen. Dieser wird bei antiparallelen Spins des Elektrons und des Positrons (Singulett-Zustand) als *para*-Positronium (*p*-Ps) und bei parallelen Spins (Triplett-Zustand) als *ortho*-Positronium (*o*-Ps) bezeichnet. Während das *p*-Ps sehr schnell zerfällt (Lebenszeit: 125 ps in Vakuum), beträgt die Lebenszeit des *o*-Ps in Vakuum 142 ns. In Proben ist das *o*-Ps in Hohlräumen lokalisiert und kann mit den Elektronen der Hohlraumwände eine sogenannte *Pick-off*-Annihilation eingehen. Seine Lebenszeit ist dadurch auf wenige ns reduziert und von der Größe der Kavität abhängig. Mit zunehmender Größe der Kavität nimmt die Wahrscheinlichkeit mit einem Elektron zu kollidieren ab und seine Lebenszeit somit zu. Die

o-Ps -Lebenszeiten  $\tau_3$  können anhand eines von Tao und Eldrup entwickelten semi-empirischen Modells<sup>[172,173]</sup> (Gl. 26) in die Radien der Kavitäten  $R_h$  umgerechnet werden. Dieses Modell geht davon aus, dass sich das o-Ps in einem sphärischen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden befindet, welche Elektronen enthalten.

$$\frac{1}{\tau_3} = \lambda_0 \left( 1 - \frac{R_{\rm h}}{R_{\rm h} + \delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi R_{\rm h}}{R_{\rm h} + \delta R} \right)$$
Gl. 26

Hier sind  $\lambda_0$  die spingemittelte Annihilationsrate in der Elektronenschicht an den Wänden des Potentialtopfs und  $\delta R$  die Dicke der Elektronenschicht. Diese wurde unter der Verwendung eines Materials mit bekannter Kavitätengröße<sup>[183]</sup> erhalten und beträgt 0.166 nm.

Die Signalhöhe des Positroniumszerfalls hängt von der Bildungswahrscheinlichkeit des Positroniums ab, welche häufig mit der Konzentration der Hohlräume<sup>[173]</sup> korreliert wird. Zudem hängt die *o*-Ps-Signalintensität von der Materialmenge ab. Das Verhältnis der Signalhöhen der drei Spezies (freie Positronen, *p*-Ps, *o*-Ps) gibt die relativen Wahrscheinlichkeiten dieser drei Annihilationswege an.<sup>[179,182]</sup> Die *o*-Ps-Signalintensität kann infolge von Quenching durch bestimmte Verbindungen (z. B. Stickstoffverbindungen) reduziert werden.<sup>[172,173,179]</sup>

# 4 Experimentalteil

## 4.1 Lithographische Herstellung der Goldelektrodenstrukturen

**Chemikalien und Materialien:** Entwickler AZ 726 MIF, Fotolack AZ nLOF 2070 3.5  $\mu$ m/AZ nLOF 2035, Lackentferner TechniStrip NI555 (alle von Microchemicals), Siliziumwafer mit thermischer Oxidschicht: einseitig poliert, *prime grade*, p-dotiert (Bor), 0.005  $\Omega$ cm (Siegert Wafer).

Die Siliziumwafer thermischer Oxidschicht mit (500 nm)wurden mittels Rotationsbeschichtung mit dem Fotolack bei 100 rps beschichtet und für 3 min auf einer Heizplatte (Softbake) bei 100 °C erhitzt. Unter der Verwendung speziell angefertigter Masken wurden die Wafer anschließend in einem Mask-Aligner (Karl Süss MJB-3) für 5 s belichtet. Nach einem 1-minütigen Hardbake bei 120 °C wurden die Wafer für 1.5 min in der Entwicklerlösung und anschließend zum Abspülen der Entwicklerlösung in zwei mit deionisiertem Wasser gefüllten Gefäßen geschwenkt. Die Wafer wurden mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (Pfeiffer Classic 250) mit Gold beschichtet (20 bis 100 nm nominelle Dicke). Zuvor wurde eine dünne Titanschicht (2 bis 10 nm) zur Haftvermittlung abgeschieden. Zum Entfernen des Fotolacks (Lift-off) wurden die Wafer für 2-3 h Stunden mit dem Lackentferner bei 70-80 °C behandelt. Die Wafer wurden anschließend kräftig in Aceton, 2-Propanol und deionisiertem Wasser geschwenkt und an Luft getrocknet.

## 4.2 1-Dodecanthiol-stabilisierte Goldnanopartikel

#### 4.2.1 Synthese

**Chemikalien:** Chloro(triphenylphosphin)gold(I) (99.9 %, ABCR), *tert*-Butylamin-Boran-Komplex (97 %, Sigma-Aldrich), 1-Dodecanthiol ( $\geq$  98 %, Sigma-Aldrich), Toluol ( $\geq$  99.7 %).

Die Synthese erfolgte nach der Methode von Stucky und Mitarbeitern<sup>[184]</sup>, welche von Pileni und Mitarbeitern<sup>[147]</sup> modifiziert wurde. Eine Lösung aus *tert*-Butylamin-Boran-Komplex in Toluol (Lösung A) und eine Lösung aus 0.25 mmol Chloro(triphenylphosphin)gold(I) und 1-Dodecanthiol in 25 mL Toluol (Lösung B) wurden in einem Silikonölbad erhitzt. Bei 100 °C

wurde Lösung A in Lösung B überführt, wobei sich diese dunkelrot färbte. Es wurde für 5 min bei 100 °C gerührt. Für Partikel mit einem Radius von ~ 4 nm wurden 5 mmol *tert*-Butylamin-Boran-Komplex in 2 mL Toluol für Lösung A und 500 µL 1-Dodecanthiol für Lösung B verwendet. Für die Partikel mit einem Durchmesser von ~ 5.5 nm betrugen die eingesetzten Mengen 2.5 mmol *tert*-Butylamin-Boran-Komplex in 15 mL Toluol und 125 µL 1-Dodecanthiol. Nach langsamem Abkühlen der Lösung unter Rühren auf Raumtemperatur wurden 20 mL Ethanol hinzugegeben. Die Partikel wurden durch 20-minütige Zentrifugation bei 5095 x g und -10 °C gefällt. Dieser Fällungsschritt wurde ein- bis zweimal unter der Verwendung von 5 bis 10 mL Ethanol wiederholt. Der schwarze Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Stickstoffgegenstrom in ~ 2 mL Toluol aufgenommen (Partikelkonzentration  $c \sim 0.01$  bis 0.1 mM, abgeschätzt wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben).

#### 4.2.2 Filmabscheidung

**Materialien:** Siliziumsubstrat mit nativer Oxidschicht, einseitig poliert, *prime grade*, p-dotiert (Bor), spezifischer Widerstand: 0.01 bis 0.02 Ωcm (Siegert Wafer).

Für die SEM-, GISAXS-, PALS- und XPS-Messungen wurden die Proben durch Auftropfen von 10-100  $\mu$ L einer konzentrierten Goldnanopartikel-Lösung ( $c \sim 0.01$  bis 0.1 mM in Toluol) auf ein Siliziumsubstrat mit nativer Oxidschicht hergestellt. Um für die PALS-Messungen möglichst dicke Schichten zu erhalten, wurde der Auftropfvorgang bis zu zweimal wiederholt. Für die elektrischen Messungen wurden die Goldnanopartikel-Lösungen (20-50 µL) auf Siliziumsubstrate (thermische Oxidschicht von 500 nm) mit lithografisch aufgebrachten interdigitierten Elektrodenstrukturen aus Gold (50 Fingerpaare, Breite der Finger: 10 µm, Abstand zwischen den Fingern: 10 µm, Überlappungsbereich der Finger: 1.8 mm, nominelle Dicke der Goldschicht: 50-100 nm) aufgetragen. Das Substrat wurde hierbei bei 100-150 rpm rotiert. Um die simultane Durchführung von Widerstands- und GISAXS-Messungen zu ermöglichen, enthielten die Substrate neben den Elektrodenstrukturen einen freien Streifen mit einer Breite von einigen mm<sup>2</sup> zur Positionierung des Röntgenstrahl-Spots. Die Quarzkristalle für die QCM-Messungen wurden doppelseitig durch vorsichtiges Auftropfen (wenige µL) einer verdünnten Goldnanopartikel-Lösung ( $c \sim 10^{-3}$  mmol/L) beschichtet. Die Proben trockneten unter Umgebungsbedingungen oder im Stickstoffstrom und wurden einige Stunden bis 3 Tage nach der Präparation verwendet.

# 4.3 Oleylamin-stabilisierte Cobaltplatinnanopartikel

#### 4.3.1 Synthese

**Chemikalien:** Ölsäure (90 %, Sigma-Aldrich), 1-Octadecen (90 %, Sigma-Aldrich) Platin(II)-acetylacetonat (99 %, ABCR), 1,2-Hexadecandiol (90 %, Sigma–Aldrich), Oleylamin (80-90 % C18-Anteil, Acros Organics), Dicobaltoctacarbonyl (stabilisiert mit 1-10 % Hexan,  $\geq$  90 % Sigma–Aldrich), 1,2-Dichlorbenzol (99 %, Acros Organics), Methanol (p.A., VWR), Toluol (p.A., VWR), 2-Propanol (p.A., VWR), Diethylenglycol (99.0 %, Merck).

Die CoPt-Nanopartikel wurden von Mirjam Volkmann (Arbeitskreis PD Dr. Klinke, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg) nach einer modifizierten Vorschrift<sup>[185]</sup> von Shevchenko et al.<sup>[186]</sup> präpariert. Es wurden 33 mg (0.084 mmol) Platin(II)-acetylacetonat, 130 mg (0.5 mmol) 1,2-Hexadecandiol, 2.22 mL (6.72 mmol) Oleylamin und 0.44 mL (1.4 mmol) Ölsäure in 4 mL 1-Octadecen gelöst. Die Lösung wurde zunächst 1 h bei 80 °C unter Vakuum gerührt. Anschließend wurde bei 160 °C unter Stickstoff eine Lösung, die aus 43 mg (0.126 mmol) Dicobaltoctacarbonyl und 0.6 mL 1,2-Dichlorbenzol unter Einwirkung von Ultraschall hergestellt wurde, durch eine "*Hot injection*" zugegeben. Die Lösung färbte sich dabei schwarz und wurde 2 h gerührt. Nach Abkühlung auf 60-80 °C wurden 5 mL Toluol hinzugegeben. Die erhaltenen Partikel wurden dreimal durch Zugabe von jeweils 15 mL eines Gemisches aus 2-Propanol und Methanol (2:1) und Zentrifugation bei 4492 x g für 4 min aufgereinigt und anschließend in 5 mL Toluol aufgenommen. In einem letzten Schritt wurde die CoPt-Nanopartikel-Lösung mithilfe eines Spritzenfilters (Rotilabo 0.2 µm PTFE) filtriert.

#### 4.3.2 Herstellung von 2D- und 3D-Assemblaten

**Chemikalien:** Oleylamin (80-90 % C18-Anteil, Acros Organics), Methanol (p.A., VWR), Toluol (p.A., VWR), 2-Propanol (p.A., VWR), Diethylenglycol (99.0 %, Merck).

In dieser Studie wurden fünf Sensoren mit 2D-Assemblaten und vier Sensoren mit 3D-Assemblaten für die Chemiresistor-Messungen verwendet. Die 2D- und 3D-Assemblate wurden hierfür auf Siliziumsubstraten (500 nm Oxidschicht) mit interdigitierten Elektrodenstrukturen aus Gold (nominelle Dicke: 20 nm, Fingerbreite: 10  $\mu$ m, Abstand: 10  $\mu$ m, Überlappungsbereich: 1800  $\mu$ m) abgeschieden. Zudem wurde jeweils ein auf Siliziumsubstraten abgeschiedenes 2D- und 3D-Assemblat mittels GISAXS vermessen und zwei QCMs wurden mit CoPt-NPs beschichtet, um die Masse des sorbierten Lösungsmittels zu bestimmen. Alle Partikelproben wurden aus demselben Synthese-Ansatz, jedoch aus unterschiedlichen Aliquoten hergestellt, welche separat aufgereinigt wurden (CoPt1 bis CoPt6). Die Probenaufreinigung und die Abscheidung der 2D-Assemblate mittels der Langmuir-Blodgett-Methode erfolgten ähnlich wie in Referenzen [185,187] beschrieben und wurden von Mirjam Volkmann, Svenja Willing und Dr. Hauke Lehmann durchgeführt (Arbeitskreis PD Dr. Klinke, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg).

Zur Herstellung der 2D- und 3D-Assemblate wurden 300  $\mu$ L der wie oben beschrieben präparierten und gereinigten CoPt-NP-Lösung drei weitere Male mit Methanol (600 bis 900  $\mu$ L) oder einem Gemisch aus Methanol und 2-Propanol (2:1, 900  $\mu$ L) versetzt und durch vierminütige Zentrifugation bei 4492 x g gefällt und in 300  $\mu$ L Toluol wieder aufgenommen. Teilweise aggregierten die Partikel hierbei. Für die 3D-Assemblate 3D<sub>CoPt4</sub>1, 3D<sub>CoPt4</sub>2, 3D<sub>CoPt5</sub> und 3D<sub>CoPt6</sub> wurden ca. 10  $\mu$ L der so präparierten Lösung auf Siliziumwafer aufgetropft und über Nacht unter Stickstoff bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Präparation der 2D-Assemblate ML<sub>CoPt3</sub>1, ML<sub>CoPt3</sub>2, ML<sub>CoPt5</sub> und einer QCM-Beschichtung (QCM<sub>CoPt3</sub>) wurden die nach dreifachem Fällen aggregierten Partikel unter Verwendung eines Ultraschallbads (160 W) wieder gelöst und mit 10  $\mu$ L Oleylamin versetzt. Anschließend wurde ein weiterer Fällungsschritt mit Methanol und eine erneute Spritzenfiltration durchgeführt. Zur Herstellung der 2D-Assemblate ML<sub>CoPt2</sub>1 und ML<sub>CoPt2</sub>2, des 3D-Assemblats 3D<sub>CoPt2</sub> und einer weiteren QCM-Beschichtung (QCM<sub>CoPt4</sub>) wurde die Zugabe von Oleylamin mit anschließender Fällung im letzten Aufarbeitungsschritt ausgelassen.

Die 2D-Assemblate wurden mithilfe der Langmuir-Blodgett-Methode hergestellt. Hierzu wurde die CoPt-NP-Lösung gleichmäßig zwischen zwei Barrieren auf eine Diethylenglycol-Schicht aufgetropft. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels (mindestens 30 min) wurde der Film durch das Bewegen der zwei Barrieren mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min komprimiert, bis der Druck sich um ca. 7 mN/m gegenüber dem Ausgangsdruck der Oberfläche erhöht hatte. Dieser Druck wurde für ca. 2 h beibehalten, sodass sich die Partikel reorganisieren konnten. Anschließend wurde der Probenhalter mit dem Siliziumsubstrat und einem TEM-Grid in einem Winkel  $\alpha = 105^{\circ}-110^{\circ}$  (siehe Abb. 25) angehoben, um den Partikelfilm zu übertragen. Die Proben wurden vor ihrer Charakterisierung mindestens über Nacht unter Vakuum (Ölpumpe) gelagert.



**Abb. 25**: Herstellung der CoPt-NP-Monolagen nach der Langmuir-Blodgett-Methode. Das Substrat mit Elektrodenstrukturen wurde in einem Winkel von  $\alpha = 105^{\circ}-110^{\circ}$  angehoben, um die CoPt-NPs darauf abzuscheiden. Mit Genehmigung wiedergegeben aus "V. Aleksandrovic, D. Greshnykh, I. Randjelovic, A. Frömsdorf, A. Kornowski, S. V. Roth, C. Klinke, H. Weller, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1123–1130". Copyright 2008 American Chemical Society.

### 4.4 Charakterisierungsmethoden

#### 4.4.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die TEM-Messungen der Goldnanopartikel wurde die Goldnanopartikel-Lösung in einer Lösung aus 1-Dodecanthiol in Toluol (~ 1 mmol/L) auf eine Konzentration von ~ 1  $\mu$ mol/L verdünnt. 10  $\mu$ L dieser Lösung wurden anschließend auf ein mit einem Kohlefilm beschichtetes Kupfer-Grid aufgetropft. Nach ca. 30 s wurde der Tropfen mit einem Filterpapier abgesogen. Die Proben wurden noch am selben Tag nach ihrer Präparation mit einem Philips CM 300-Mikroskop vermessen. Dieses ist mit einer LaB<sub>6</sub>-Kathode ausgestattet und wird bei 200 kV betrieben. Für die Größenbestimmung wurden 300-1000 Partikel mithilfe der Software ImageJ ausgewertet.

Zur Vermessung der Cobaltplatinnanopartikel wurden diese als Monolagen wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben auf TEM-Grids abgeschieden. Die TEM-Messungen der Cobaltplatinnanopartikel wurden von Mirjam Volkmann (Arbeitskreis PD Dr. Klinke, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg) durchgeführt. Hierfür wurde das Jeol JEM-101-Mikroskop (mit LaB<sub>6</sub>-Kathode, 100 kV Beschleunigungsspannung) verwendet. Die Auswertung der Partikelgrößen erfolgte mittels der Software ImageJ und wurde ebenfalls von Mirjam Volkmann durchgeführt.

#### 4.4.2 UV/Vis-Spektroskopie

Zur Abschätzung der Partikelkonzentration der Goldnanopartikel-Lösungen wurde die Extinktion mit einem Varian Cary 50 UV/Vis Spektrophotometer gemessen. Hierfür wurden

Quarzküvetten mit einer optischen Weglänge von 1 cm verwendet. Die Goldnanopartikel-Lösung wurde soweit verdünnt, dass die Absorptionsbande am Maximum eine Extinktion von ~ 0.6 aufwies. Vor der Vermessung der in Toluol gelösten Goldnanopartikel wurde zur Basislinienkorrektur dieselbe mit Toluol befüllte Küvette vermessen. Die Konzentration wurde durch die Gleichung von Haiss et al.<sup>[188]</sup> erhalten:

$$N = \frac{A_{450} \cdot 10^{14}}{D^2 / \text{nm}^2 \left[ -0.295 + 1.36 \exp\left( -\left(\frac{D/\text{nm} - 96.8}{78.2}\right)^2 \right) \right]}$$
Gl. 27

Hier sind *D* der Partikeldurchmesser (aus TEM-Messungen erhalten),  $A_{450}$  die Extinktion bei der Wellenlänge 450 nm und *N* die Teilchenanzahl pro cm<sup>3</sup>.

#### 4.4.3 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die SEM-Bilder der Metallnanopartikel-Assemblate wurden mit einem LEO-1550-Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (Carl Zeiss) aufgenommen. Zur Vermessung der Assemblate im Querschnitt wurden die Siliziumsubstrate gebrochen.

#### 4.4.4 Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS)

Die GISAXS-Messungen und die Auswertung wurden von bzw. in Zusammenarbeit mit Dr. Andreas Meyer (Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg) durchgeführt. Die verwendete SAXS-Apparatur ist mit einer Incoatec<sup>™</sup>-Röntgenquelle IµS und Quazar Montel-Optik ausgestattet. Die Wellenlänge des Röntgenstrahls betrug 0.154 nm und die Größe des Spots an der Probenposition 0.6 mm<sup>2</sup>. Die Proben waren auf einem motorisierten Goniometer mit Hochauflösung angebracht. Für den Einfallswinkel wurden 0.3° gewählt. Die Streubilder wurden mit einem Rayonix<sup>™</sup> SX165 CCD-Detektor und einer Akkumulationszeit von 600 s pro Messung aufgenommen. Der Detektor befand sich in einem Abstand von 1.6 m von der Probe. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software *Scatter*.<sup>[189,190]</sup>

#### 4.4.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA der Goldnanopartikel-Superkristalle wurde in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 800 °C unter Verwendung einer Mettler Toledo TGA 1-Apparatur durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 °C/min und die Flussrate des Stickstoffstroms 20 ml/min. Für die TGA-

Messungen wurden die Goldnanopartikel-Lösungen in Aluminiumoxidtiegel (~ 70  $\mu$ L) gefüllt. Das Lösungsmittel verdampfte über Nacht unter Umgebungsbedingungen. Die Trockenmasse betrug ~ 3 mg.

#### 4.4.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen und die Auswertung wurden von Dr. Thomas Strunskus (Institut für Materialwissenschaften, Christian-Albrechts-Universität Kiel) durchgeführt. Hierfür wurde das Omicron Full Lab XPS-System, ausgestattet mit einer Al/Mg-Doppelanode (VG Microtech XR3E2) und einem Halbkugelanalysator (VSW Instruments EA 125), verwendet. Die Al-Anode wurde bei einer Leistung von 240 W (15 kV, 16 mA) betrieben. Die XPS-Spektren sind im Anhang (Abschnitt A.2) gezeigt.

#### 4.4.7 Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS)

Die PALS-Messungen und die Datenauswertung wurden von Dr. Tönjes Koschine (Arbeitskreis Prof. Dr. Rätzke, Institut für Materialwissenschaften, Christian-Albrechts-Universität Kiel) durchgeführt.

Zur Durchführung der PALS-Messungen an den dünnen Filmen ist eine Positronenquelle mit niedrigenergetischen Positronen erforderlich, um ausschließlich den Film und nicht das Substrat zu analysieren. Hier wurde das gepulste Positronenstrahlsystem (PLEPS) der Neutronenquelle des Forschungsreaktors München II (FRM II) in Garching verwendet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur (~ 30 °C) im Hochvakuum (10<sup>-6</sup> mbar) durchgeführt. Es wurden Implantationsenergien von 2-4 keV gewählt, um zu gewährleisten, dass alle Positronen in der Probe annihilieren und nicht im Substrat. Die Spektren beinhalteten mindestens 3.5.10<sup>6</sup> Zählereignisse. Es wurden Zählraten von 12000 cts/s mit einer Auflösung von ~ 260 ps und einem Signal-Rausch-Verhältnis von mindestens 50000 zu 1 erreicht. Die Frequenz des Strahls wurde auf 25 MHz eingestellt, sodass der Positronenstrahl periodisch mit einem Zeitabstand von 40 ns auf die Probe traf. Diese Einstellung ermöglicht eine verlässliche Messung von Lebenszeiten bis zu 10 ns (entsprechend Kavitäten mit Durchmessern von einigen nm). Die Lebenszeiten wurden als Zeitdifferenz zwischen den generierten Signalen mit einer Periode von 40 ns und der Detektion der Gammaquanten gemessen, welche infolge der o-Ps-Annihilationen freigesetzt wurden. Für die Datenauswertung wurde das Programm POSWIN genutzt, welches eine MATLAB-Integration der Fitroutine POSFIT ist.<sup>[191]</sup> Zwei unterschiedliche Ansätze wurden für die Anpassung gewählt. Zum einen wurden für jede Implantationsenergie freie Anpassungen für die Lebenszeiten, Intensitäten und den Hintergrund verwendet und zum anderen wurde der Hintergrund auf einen Mittelwert fixiert, sodass verlässlichere Ergebnisse der *o*-Ps-Lebenszeiten erhalten wurden. Eine ausführliche Beschreibung des Messaufbaus ist in Referenz [192] zu finden.

#### 4.4.8 Chemiresistor- und QCM-Messungen

**Chemikalien**: Toluol ( $\geq$  99.7 %, Sigma-Aldrich), 4-Methyl-2-pentanon ( $\geq$  98.5 %, Sigma-Aldrich), 1-Propanol (99.5 %, Grüssing), deionisiertes Wasser (18.2 M $\Omega$  cm, gereinigt durch eine Millipore-Q-plus-Anlage), 1-Butylamin (99.5 %, Sigma-Aldrich).

Bei den Chemiresistor- und QCM-Messungen wurden die Proben abwechselnd für vorgegebene Zeitspannen mit Lösungsmitteldämpfen definierter Konzentration beaufschlagt und mit Nullgas (Stickstoff 5.0) gespült. Die Prüfgase wurden in einer kommerziellen programmierbaren Prüfgasanlage (Kalibriersystem Modell CGM 2000, Umwelttechnik MCZ) erzeugt. Als Trägergas diente ebenfalls Stickstoff 5.0. Zur Einstellung der Konzentrationen über die Gasströme wurden die Sättigungsdampfdrücke anhand der Antoine-Gleichung berechnet:

$$p = 10^{A - \frac{B}{T + C}} \qquad \text{Gl. 28}$$

Hier sind p der Sättigungsdampfdruck bei der der Temperatur T und A, B und C sind die Antoine-Parameter. Diese wurden für die Lösungsmittel Toluol, 4-Methyl-2-Pentanon, 1-Propanol und 1-Butylamin und Wasser aus den Literaturstellen [193–197] entnommen. Die Temperaturen des Kühlers und des Sättigers waren auf 20 °C und 28 °C eingestellt. Der Gasfluss betrug 400 mLn/min (Norm-Milliliter pro Minute). Die Chemiresistor-Antworten wurden aufgenommen, indem ein konstanter Strom von 100 nA (Keithley Sourcemeter 2601A) eingespeist und der Spannungsabfall am Chemiresistor gemessen wurde. Wenn ausschließlich der Widerstand aufgezeichnet wurde, wurde eine Messzelle aus Aluminium mit einem Volumen von ~ 10 mL verwendet. Bei der simultanen Messung des Widerstands und der Quellung der Filme mittels GISAXS wurde eine aus Aluminium und Teflon gefertigte Messzelle mit Kaptonfenstern (~ 100 mL) eingesetzt (siehe Abschnitt 5.2.1). Für die parallele Messung des Widerstands und der sorbierten Masse mittels QCM befanden sich der Chemiresistor und die beschichtete Quarzkristall-Mikrowaage in einer Teflonmesszelle mit einem Volumen von ~ 20 mL, welche von Mazlum Yesilmen (Arbeitskreis Prof. Dr. Weller,

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg) im Rahmen seiner Diplomarbeit<sup>[171]</sup> entwickelt wurde. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Bestimmung der sorbierten Masse der Analyten wurden die Frequenzänderungen der beschichteten Schwingquarze bei dem Beaufschlagen mit Lösungsmitteldämpfen gemessen. Es wurden mit Goldelektroden (Dicke: 100 nm, Durchmesser: 5.01 mm) versehene Schwingquarze (KVG Quartz Crystal Technology GmbH, AT-Schnitt, poliert) mit einer Resonanzfrequenz von 10 MHz verwendet. Die QCMs wurden mithilfe von Silberleitlack mit ihrer Halterung elektrisch verbunden, welche in die Messzelle eingebaut wurde. Die Resonanzfrequenz  $f_{R}$  des Schwingquarzes wurde mithilfe eines von Hendrik Schlicke (Arbeitskreis Prof. Dr. Weller, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg) geschriebenen Labview-Programms aus einem Bode-Diagramm ausgelesen, welches durch einen Netzwerkanalysator (Agilent E5100A) erhalten wurde. Der Schwingquarz ist hierbei durch das Butterworth-van-Dyke-Ersatzschaltbild (Abschnitt 3.5.2, Abb. 21 b) dargestellt. Zur Bestimmung der Masse des in der Goldnanopartikel-Beschichtung sorbierten Lösungsmittels  $\Delta m$  (=  $\Delta m_q$  in Gl. 24) aus der Änderung der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes  $\Delta f$ wurden  $\Delta f$ und die Resonanzfrequenz des beidseitig beschichteten Schwingquarzes in Gl. 24 eingesetzt. Um die Masse der Goldnanopartikel-Beschichtung *m* zu erhalten, wurde der Schwingquarz vor der eigentlichen QCM-Messung unbeschichtet unter Stickstoff vermessen. Für  $\Delta m_q = m$  wurden in Gl. 24 die Resonanzfrequenz des unbeschichteten Schwingquarzes und die durch die GNP-Beschichtung bewirkte Frequenzänderung eingesetzt. Die Werte für die anderen Größen in Gl. 24 sind  $\mu_q = 29.47 \text{ GPa}, \rho_q = 2.65 \text{ g/cm}^3 \text{ und } A_g = 0.1971 \text{ cm}^2.$ 

# 5 Ergebnisse und Diskussion

# 5.1 Untersuchung von Mikrokavitäten in Superkristallen aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln mittels PALS

Dieses Kapitel enthält auf Deutsch übersetzte Teile der Veröffentlichung: "N. Olichwer, T. Koschine, A. Meyer, W. Egger, K. Rätzke, T. Vossmeyer, RSC Adv. 2016, 6, 113163–113172". Übernommen mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Zu finden unter http://dx.doi.org/10.1039/c6ra24241c

Die Kontrollierbarkeit Selbst-Assemblierung Liganden-stabilisierten der von Metallnanopartikeln zu Superkristallen stellt ein bedeutendes Forschungsgebiet dar.<sup>[127,145,147,156,162,198-202]</sup> Zahlreiche Arbeiten stellen die besondere Relevanz der Anordnung der Liganden für die resultierende Struktur des Superkristalls und dessen physikalische Eigenschaften heraus. Die Wechselwirkungen zwischen den Liganden bestimmen den Grad der interpartikulären Abstand und den Gittertyp (siehe Ordnung, den Abschnitt 3.3).<sup>[66,127,145,162,198,200,203]</sup> Eine Vielzahl theoretischer und experimenteller Studien befasst sich mit den selbst-assemblierten Liganden-Monolagen, welche eine schützende Hülle um die Nanopartikel bilden und deren Anordnung in Assemblaten von Nanopartikeln.<sup>[203–219]</sup> Es wurde gezeigt, dass die Liganden einen flüssigkeitsähnlichen Zustand aufweisen oder in dichtgepackten, kristallinen Bündeln vorliegen können. Die Liganden können gleichmäßig um die Metallkerne verteilt sein oder es können sich Bereiche unterschiedlicher Ligandendichte bis hin zu Lücken ausbilden.<sup>[208,209,216]</sup> Die unterschiedlichen Ligandenanordnungen gehen somit mit einer unterschiedlichen Beschaffenheit der Kavitäten in der Ligandenmatrix einher. In dreidimensionalen Superkristallen können zudem die Zwischengitterplätze (Oktaeder- und Tetraederlücken) zu der Kavitätenstruktur der Assemblate beitragen. Die Kenntnis der Kavitätenbeschaffenheit ist für ein umfassendes Verständnis der Struktur und der physikalischen Eigenschaften der Superkristalle wichtig. Zum Beispiel wurde gezeigt, dass die elastischen Eigenschaften der Superkristalle aus Alkanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln davon abhängen, wie weit diese in freie Kavitäten gedrückt werden können.<sup>[66]</sup> Die Kavitäten sind aufgrund ihrer Fähigkeit Moleküle bestimmter Größe hindurchzulassen, während andere zurückgehalten werden, zudem für die Anwendung Superkristallen von aus Metallnanopartikeln zur Nanofiltration relevant.<sup>[67]</sup> Für das Chemiresistor-Verhalten von Metallnanopartikelfilmen spielen Kavitäten eine entscheidende Rolle, da sie die Möglichkeit bieten Lösungsmittelmoleküle einzulagern. In mehreren Arbeiten wurde der Einfluss der Kavitäten auf die Sensoreigenschaften diskutiert.<sup>[31,32,64,65]</sup> Zum Beispiel zeigten die kompakten Assemblate aus Thiol-stabilisierten kubischen Platinnanopartikeln deutlich höhere Signal-Amplituden als die aus sphärischen Platinnanopartikeln gebildeten, weniger dicht gepackten Assemblate.<sup>[32]</sup> Des Weiteren wirkte sich die Perforation von Filmen aus Thiol-stabilisierten Goldnanopartikeln maßgeblich auf die Chemiresistor-Antworten aus.<sup>[64]</sup> Bei Chemiresistor-Messungen in Flüssigphase führte die Reduktion der Anzahl von Kavitäten mit Durchmessern zwischen 0.3 to 3 nm in Filmen aus Thiol-stabilisierten Goldnanopartikeln zu langsameren Sensor-Antworten und zu höheren Signal-Amplituden.<sup>[65]</sup> Dies wurde damit erklärt, dass die kompaktere Struktur die Diffusion des Lösungsmittels erschwert und eine effektivere Quellbarkeit bedingt. Die Kavitätengröße wurde hier mittels Messungen der elektrochemischen Kapazität abgeschätzt. Eine gängigere Methode zur Bestimmung von Kavitätengrößen ist die Gassorptionsmessung (BET). Allerdings sind hierfür große Probenmengen erforderlich, sodass diese Methode für die Charakterisierung von Metallnanopartikelfilmen ungeeignet ist. Eine alternative und in den Materialwissenschaften gut etablierte Methode zur Untersuchung von subnanometergroßen Poren in Polymeren und dünnen Schichten ist Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS). Chai et al.<sup>[220]</sup> zeigten in einer ersten Studie, dass PALS auch zur Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung von Ölsäure-stabilisierten PbSe-Nanopartikeln verwendet werden kann.

In der vorliegenden Studie sollte die prinzipielle Anwendbarkeit von PALS für die Untersuchung von Mikrokavitäten in Superkristallen aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln gezeigt werden. Eine zusätzliche Charakterisierung durch thermogravimetrische Analyse (TGA), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und GISAXS lieferte die Zusammensetzung des Kompositmaterials, die Größe der Metallkerne und die Anordnung der Nanopartikel. Basierend auf diesen Daten konnte ein Modell der Struktur hergeleitet werden, mithilfe dessen Kavitätengrößen berechnet werden konnten. Diese dienten zum Vergleich der mittels PALS gemessenen Kavitätengrößen.

#### 5.1.1 Strukturelle Charakterisierung von Goldnanopartikel-Superkristallen

Für diese Studie wurden jeweils drei Ansätze von 1-Dodecanthiol (DDT)-stabilisierten Goldnanopartikeln (GNPs) mit einem Kerndurchmesser von ~ 4 nm (GNP<sub>4nm</sub>1, GNP<sub>4nm</sub>2 und GNP<sub>4nm</sub>3) und ~ 5.5 nm (GNP<sub>5.5nm</sub>1, GNP<sub>5.5nm</sub>2 und GNP<sub>5.5nm</sub>3) verwendet. Um eine möglichst

fundierte Interpretation der PALS-Ergebnisse zu ermöglichen, ist eine detaillierte strukturelle Charakterisierung mit unterschiedlichen Methoden erforderlich. Hier wurden TEM, SEM und GISAXS zur Untersuchung des Durchmessers der Goldkerne, der Morphologie der Superkristalle und der Kristallstruktur sowie der interpartikulären Abstände genutzt. Zudem wurden einige Proben mittels XPS und Elementaranalyse (Nachweisgrenze für Stickstoff: 0.5 % im Massenanteil) auf von dem Reduktionsmittel stammende Stickstoffrückstände untersucht, da diese zu einem Quenching des *o*-Ps führen könnten. Mit keiner dieser beiden Methoden konnten Stickstoffverbindungen nachgewiesen werden. Repräsentative XPS-Spektren sind im Anhang (Abb. A 1) gezeigt.

In Abb. 26 a) und e) sind repräsentative TEM-Bilder für beide Partikelgrößen gezeigt. Die verwendete Synthesemethode liefert sehr enge Größenverteilungen mit relativen Standardabweichungen von < 10 %. Die mittleren Durchmesser und Standardabweichungen der sechs Partikelansätze sind in Tab. 1 (Seite 60) gezeigt. Die Superkristalle wurden durch Auftropfen der Goldnanopartikel-Lösung auf Siliziumsubstrate hergestellt. In Abb. 26 (b, c, f, und g) und Abb. A 2 (a und b, im Anhang) sind repräsentative SEM-Bilder gezeigt. Die ~ 4 nm großen Partikel zeigen eine filmartige Morphologie mit Rissen (Abb. 26 b). Partikel mit Durchmessern > 5 nm neigen dagegen zu homogener Nukleation, d. h. sie aggregieren in Lösung spontan zu polyedrischen Superkristallen, welche als schwarzer Niederschlag ausfallen<sup>[147]</sup>. Zudem wurde an der Grenzfläche zwischen Toluol und Luft ein Film beobachtet. Wie von Pileni und Mitarbeitern beschrieben wurde<sup>[221]</sup>, entsteht dieser Grenzflächenfilm durch eine heterogene Nukleation und ein Laver-by-laver-Wachstum. Die Partikel stapeln sich hierbei schichtweise entlang der Flächennormalen der Grenzfläche unter paralleler Ausrichtung der (111)-Ebenen des Superkristalls zur Grenzfläche. Für die Probenpräparation wurde ein Aliquot dicht an der Grenzfläche entnommen. Je nach Menge des darin enthaltenen Grenzflächenfilms und der polyedrischen Superkristalle wurde ein schuppenartiger Film mit ausgeprägten Rissen erhalten (Abb. 26 f), welche wahrscheinlich infolge des Trocknungsvorgangs entstehen oder es wurde eine strukturiertere Morphologie beobachtet, welche durch die Kanten und Facetten fusionierter polyedrischer Superkristalle gekennzeichnet ist (Abb. A 2 a im Anhang). Zur Schichtdickenbestimmung wurden die für die PALS-Messungen präparierten Filme auch im Querschnitt untersucht (Abb. A 3). Die Schichtdicken betrugen ~ 200 bis ~ 900 nm. Ausgehend von einer heterogenen Nukleation an der Substrat- oder Toluoloberfläche und einem Layer-bylayer-Wachstum wurden die in Abb. 26 c) und g) und Abb. A 2 b) gezeigten Filmoberflächen den (111)-Ebenen eines fcc-Superkristalls zugeordnet. Die durch die Fourier-Transformation der SEM-Bilder (Abb. 26 d, h und Abb. A 2 c) erhaltenen relativ intensiven hexagonalen Punktmuster (zum Teil sogar 2. Ordnung, siehe Abb. A 2 c) bestätigen die kristalline Struktur der Assemblate.



Abb. 26: a), e) TEM-Bilder, b), c), f), g) SEM-Bilder bei zwei verschiedenen Vergrößerungen und d) und h) die Fourier-Transformationen von c) und g). Für die Bildabschnitte a) - d) wurde  $GNP_{4nm}2$  und für e) - h)  $GNP_{5.5nm}2$  verwendet. Die Skalierungsbalken entsprechen 20 nm in a), e), c) und g) und 10 µm in b) und f). Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [222].

Die Kristallstruktur der Assemblate und die interpartikulären Abstände wurden mittels GISAXS untersucht. Die erhaltenen GISAXS-Streubilder sind in Abb. 27 a) gezeigt. Diese wurden mit zwei verschiedenen Methoden ausgewertet. Zum einen wurden die in Abb. 27 b) gezeigten Streubilder mithilfe der Software IsGISAXS<sup>[158]</sup> simuliert. Hier wurde eine Monolage hexagonal gepackter Kugeln auf einem Substrat angenommen. Wie anhand der aus GNP<sub>4nm</sub>1 und GNP<sub>5.5nm</sub>2 hergestellten Proben beispielhaft gezeigt ist, sind die simulierten und gemessenen Streubilder zusätzlich zu dem entlang der  $q_y$ -Achse auftretenden streifenförmigen Muster (*truncation rods*), welches aus der lateralen Anordnung der Partikel resultiert, ein Ring mit dem Mittelpunkt bei  $q_z = 0$  und  $q_y = 0$  zu erkennen. Dieser entspricht einem in einem konventionellen SAXS-Experiment erhaltenen Streubild, welches durch die dreidimensionale Anordnung der Partikel hervorgerufenen wird. Das Auftreten des ringförmigen Musters weist darauf hin, dass die Probe aus mehreren kristallinen Domänen unterschiedlicher Ausrichtungen besteht. Die helleren Punkte in dem Ring sprechen jedoch für

eine bevorzugte Orientierung von einem Teil der Domänen (Textureffekt). Zur Analyse der Streubilder wurde das ringförmige Streumuster entlang eines definierten Sektors (durch die roten Linien in Abb. 27 a schematisch dargestellt) integriert. Der Sektor wurde dabei so gewählt, dass das streifenförmige Muster der 2D-Anordnung möglichst nicht darin enthalten ist. Auf diese Weise kann das SAXS-Signal aus dem Streubild entnommen und der erhaltene Graph wie eine konventionelle SAXS-Kurve (Abb. 27 c) ausgewertet werden. Hierfür wurde die Software *Scatter* verwendet.<sup>[189,190]</sup>

Obwohl für die verwendeten Partikelgrößen das Verhältnis der Ligandenlänge zum Partikelradius  $L/r \gtrsim 0.7$  ist, für welches eine Kristallisation in einer bcc-Struktur vorhergesagt wird<sup>[116,146]</sup> (siehe Abschnitt 3.3.1), wiesen alle vermessenen Proben in Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Arbeiten<sup>[147]</sup> eine hochgeordnete fcc-Struktur auf, wie aus dem Vergleich der gemessenen Streukurven mit für fcc- und bcc-Superkristalle berechneten Streukurven hervorgeht (Abb. 27 c). Die relative Standardabweichung der Gitterkonstanten betrug für alle Proben zwischen 2 und 5 %. Die SAXS/GISAXS-Analysen bestätigten, dass die Partikel eine einheitliche Form und Größe aufweisen. Die anhand der beiden hier verwendeten Analysemethoden, der Simulation der GISAXS-Streubilder und der Analyse der SAXS-Kurve, erhaltenen Mittelpunktabstände benachbarter Partikel (Dnn) waren identisch. Während GISAXS eine genaue Messung der lateralen Abstände ermöglicht, wurde GISAXS nicht zur Bestimmung der Partikelgrößen verwendet. Dies liegt darin begründet, dass das Intensitätsverhältnis der (111)- und (200)-Reflexe, aus welchem die Partikelgröße erhalten wird, durch die Textureffekte beeinflusst ist (weitere Details sind in Abschnitt A.2 unter GISAXS-Analyse im Anhang zu finden). Deshalb wurde zur Bestimmung der interpartikulären Abstände  $\delta$  der mittels TEM bestimmte Kerndurchmesser von dem mittels GISAXS bestimmten  $D_{nn}$  abgezogen. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von Pileni und Mitarbeitern<sup>[223]</sup> wurden für alle Proben interpartikuläre Abstände von ~ 2 nm erhalten (Tab. 1, Seite 60). Die relative Standardabweichung von  $\delta$ zwischen den verschiedenen Partikelansätzen beträgt 8 % und kann vermutlich auf Unterschiede in der Bedeckung der Partikeloberflächen mit Liganden zurückgeführt werden. Unter der Annahme, dass die (111)-Ebenen des fcc-Superkristalls parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind, wurden aus den Fourier-Transformationen der SEM-Bilder  $\delta$ erhalten, welche im Allgemeinen gut mit den gemessenen  $\delta$  übereinstimmten. Die anhand des OPMs<sup>[66]</sup> (Gl. 15, Abschnitt 3.3.2) berechneten interpartikulären Abstände sind 6 bis 20 % größer als die gemessenen.



**Abb. 27**: **a**) Mittels GISAXS gemessene Streubilder von aus den Partikelansätzen GNP<sub>4nm</sub>1 (links) und GNP<sub>5.5nm</sub>2 (rechts) hergestellten Superkristall-Filmen, **b**) simulierte GISAXS-Streubilder, **c**) Intensitätsprofile, welche aus den ringförmigen Mustern durch die Integration entlang eines gewählten Sektors erhalten wurden (beispielhaft im Bildabschnitt a) durch die roten Linien dargestellt) und für fcc- und bcc-Superkristalle berechnete Streukurven. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [222].

#### 5.1.2 Geometrisches Modell der Goldnanopartikel-Superkristalle

In Superkristallen aus Liganden-stabilisierten Goldnanopartikeln sind zwei Arten von Kavitäten zu erwarten: erstens, die freien Volumina innerhalb der Ligandenhüllen (mit dem Durchmesser  $D_{\text{fv}}$ ), d. h. zwischen den Ligandenketten und in Defekten und zweitens, die freien Kavitäten in den Zwischengitterplätzen, d.h. den Tetraeder- und Oktaederlücken.

Selbst-assemblierte Monolagen (SAMs) von organischen Molekülen auf planaren, unregelmäßigen und gekrümmten Metalloberflächen wurden intensiv untersucht.<sup>[210,213,224,225]</sup> Für an einer planaren (111)-Goldoberfläche chemisorbierte Alkanthiole, welches das am weitesten verbreitete System darstellt, beträgt der Bedeckungsgrad (das atomare S:Au-Verhältnis) 33 %. Je nach Länge der Alkanthiole können die aufrechtstehenden Molekülketten in ihrer *all-trans*-Konformation vorliegen und eine quasi-kristalline Struktur bilden (> C18) oder einen semikristallinen oder ungeordneten, flüssigkeitsähnlichen Zustand aufweisen (< C8). Der Abstand zwischen den Alkanthiolen beträgt ~  $0.5 \text{ nm}^{[210]}$  und der Neigungswinkel zur Goldoberfläche 30°. Die 3D-SAMs auf Goldnanopartikeln unterscheiden sich jedoch von den 2D-SAMs auf planaren Goldoberflächen.<sup>[204,213]</sup> Die stark gekrümmten Oberflächen der Goldnanopartikel sind durch einen hohen Anteil von sich an Kanten oder Ecken befindlichen Atomen gekennzeichnet. Dies ermöglicht eine deutlich höhere Bedeckung der Oberflächen mit Liganden (~ 60 %). Aufgrund des kleinen Krümmungsradius nimmt die Ligandendichte mit zunehmendem Abstand vom Metallkern ab. Die größere Mobilität an den Kettenenden äußert sich in Störungen der all-trans-Konformation (end-gauche-Defekte), welche Unordnung verursachen.<sup>[204,205,226]</sup> Für 1-Dodecanthiol-stabilisierte Goldnanopartikel wurde gezeigt, dass der Übergang von 2D- zu 3D-SAMs bei einem Durchmesser der Goldkerne von 4.4 nm stattfindet.<sup>[204]</sup> Bei dieser Partikelgröße wurden mittels IR-Spektroskopie bei Raumtemperatur geordnete SAMs beobachtet. In Assemblaten aus Liganden-stabilisierten Goldnanopartikeln sind unterschiedliche Anordnungen möglich. Für 3D-Superkristalle aus 1-Dodecanthiolstabilisierten Goldnanopartikeln wurde mittels molekulardynamischer Simulationen bei Raumtemperatur eine kristalline Anordnung der SAMs vorhergesagt, in welcher Bündel von Liganden zwischen den Partikeln ineinander übergreifen.<sup>[203]</sup> In einer anderen Arbeit ergaben molekulardynamische Simulationen, dass in 2D-Membranen aus Alkanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln (in Wasser oder im Vakuum) die Liganden an den Oberflächen der Membran geordnet und die interdigitierenden Liganden zwischen den Partikeln ungeordnet vorlagen.<sup>[207]</sup> TEM-Untersuchungen an 2D-Assemblaten aus Alkanthiol-stabilisierten facettierten Silbernanopartikeln (in der Form eines Oktaederstumpfs) zeigten Bereiche hoher organischer Dichte zwischen den Facetten der Nanopartikel und Kanäle mit geringer oder keiner Belegung mit organischem Material an den Ecken der Partikel. Die interpartikulären Abstände waren kleiner als die doppelte Ligandenlänge. Dies wies auf die Ausbildung von Bündeln interdigitierender Liganden zwischen benachbarten Partikeln hin.<sup>[208,209]</sup> Unter der Verwendung von Graphen als Substrat konnten einzelne Ligandenmoleküle mittels TEM mit werden.[216-218] Auflösung abgebildet Hierbei wurden diverse atomarer Ligandenkonformationen für die unterschiedlichen Liganden/Partikel-Systeme und auch innerhalb eines bestimmten Systems beobachtet. Zum Beispiel wickelten die Liganden sich um den Metallkern oder die Liganden benachbarter Partikel bildeten Bündel aus, wobei freie von Liganden unbesetzte Bereiche entstanden. Es wird davon ausgegangen, dass die

unterschiedlichen oben beschriebenen Ligandenanordnungen zu den mittels PALS gemessenen Kavitätengrößen (siehe unten) beitragen.

Es wird zudem angenommen, dass zusätzlich zu den freien Volumina innerhalb der Ligandenhüllen größere Kavitäten in den Zwischengitterplätzen auftreten. Zur Abschätzung der Größen dieser Kavitäten wurde ein einfaches geometrisches Modell verwendet (Abb. 28). Der Vergleich der anhand der TEM- und GISAXS-Daten erhaltenen interpartikulären Abstände von ~ 2 nm mit der Länge des 1-Dodecanthiol-Moleküls in seiner vollständig ausgestreckten alltrans-Konformation (1.8 nm)<sup>[227]</sup> weist unter der Berücksichtigung früherer Arbeiten darauf hin, dass die Liganden zwischen den Partikeln interdigitieren. In dem in Abb. 28 gezeigten Modell wird ein fcc-Gitter aus Kugeln mit dem Radius reff gebildet, welcher sich aus dem Radius der Goldkerne und dem halben interpartikulären Abstand zusammensetzt:  $r_{\rm eff} = r + \delta/2$ . Um die Größen der Kavitäten in den Zwischengitterplätzen abzuschätzen, wurden die Radien der in den Tetraeder- ( $r_{\rm eff} \cdot 0.225$ , rote Kugel in Abb. 28) und Oktaederlücken ( $r_{eff} \cdot 0.414$ ) vorhandenen sphärischen Kavitäten um die in diese hineinragenden Teile der Ligandenketten korrigiert. Unter der Annahme einer all-trans-Konformation des Liganden wurde der Wert 1.8 nm -  $\delta/2$  von dem Radius der Kavitäten abgezogen. Daraus ergaben sich Kavitätendurchmesser in den Oktaederlücken  $D_{0H}$  von 0.6 bis 0.7 nm für die Superkristalle aus den ~ 4 nm-großen Partikeln und Durchmesser von 1.4 bis 1.8 nm für die ~ 5.5 nm-großen Partikel. Die Durchmesser der Kavitäten in den Tetraederlücken  $D_{TH}$  betrugen 0.04 nm bis 0.4 nm für die ~ 5.5 nm-großen Partikel. Für die ~ 4 nm-großen Partikel ergibt die Rechnung, dass die Liganden in den Tetraederlücken um 0.4-0.5 nm überlappen. Hier sind die Tetraederlücken somit vollständig gefüllt.

Aufgrund des Neigungswinkels der Liganden auf der Goldoberfläche und je nach Konformation der Liganden könnten die Kavitäten in den Zwischengitterplätzen etwas größer sein als die auf diese Weise berechneten Werte. In früheren Arbeiten wurden mittels PALS Kavitätengrößen in kristallinem Dodecan gemessen (0.36 nm<sup>[228]</sup>, aus der Lebenszeit mithilfe von Gl. 26 umgerechnet), welche in einem ähnlichen Bereich liegen wie  $D_{\text{TH}}$  für die 5.5 nmgroßen Partikel.

Um dieses auf TEM- und GISAXS-Daten basierte Modell zu überprüfen, wurde der nach diesem Modell berechnete Massenanteil  $n_{Au}$  (siehe Anhang, Gl. A 1 bis Gl. A 9) mit dem mittels TGA (Abb. A 7 im Anhang) bestimmten Goldgehalt  $n_{Au,TGA}$  verglichen. Für die Berechnung der Massenanteile von Gold und des organischen Materials wurde angenommen, dass sämtlicher nicht durch Goldkerne besetzter Raum ( $V_{Matrix}$ , siehe Gl. A 8 im Anhang) mit flüssigem

1-Dodecanthiol gefüllt ist. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, stimmen  $n_{Au,TGA}$  und  $n_{Au}$  sehr gut miteinander überein. Die Abweichung beträgt < 0.5 % für die Proben GNP<sub>4nm</sub>1, GNP<sub>4nm</sub>2 und GNP<sub>5.5nm</sub>1 und  $\leq 8$  % für die Proben GNP<sub>5.5nm</sub>2 und GNP<sub>5.5nm</sub>3. Die Berücksichtigung der Kavitäten in den Oktaederlücken (mit  $D_{0H}$ ) führen zu nur sehr geringfügigen Änderungen von  $n_{Au}$  (< 0.2%).



**Abb. 28**: Geometrisches Modell der Superkristalle aus DDT-stabilisierten GNPs. Ein fcc-Gitter wird aus Kugeln mit dem Radius  $r_{\text{eff}} = r + \delta/2$  (mit r = D/2) gebildet. Die rote Kugel stellt einen sphärischen Hohlraum in einer Tetraederlücke mit dem Radius ( $r_{\text{eff}} \cdot 0.225$ ) dar. Von diesem wurden die in diese sphärischen Hohlräume hineinragenden Teile der Ligandenketten subtrahiert, um die Radien der freien Kavitäten in den Tetraederlücken abzuschätzen. Die freien Kavitäten in den Oktaederlücken wurden auf dieselbe Weise berechnet. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [222].

**Tab. 1**: Mittels TEM bestimmter Durchmesser der Goldkerne *D*, Abstand zwischen den Metalloberflächen benachbarter GNPs  $\delta$  (erhalten durch die Subtraktion des mittels TEM gemessenen *D* von dem mittels GISAXS gemessenen Abstand der Mittelpunkte benachbarter Goldnanopartikel  $D_{nn}$ ), anhand des oben vorgestellten Modells berechneter (siehe Gl. A 1 bis Gl. A 9 im Anhang) Massenanteil des Golds  $n_{Au}$  und mittels TGA gemessener Massenanteil des Golds  $n_{Au,TGA}$  in den Superkristallen aus DDT-stabilisierten GNPs. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [222].

	GNP <sub>4nm</sub> 1	GNP <sub>4nm</sub> 2	GNP <sub>4nm</sub> 3	GNP <sub>5.5nm</sub> 1	GNP5.5nm2	GNP5.5nm3
D(nm)	3.8±0.3	3.9±0.2	4.1±0.2	5.3±0.2	5.6±0.2	5.4±0.2
$\delta(nm)$	1.9	1.9	1.8	2.0	2.2	2.2
<i>n</i> <sub>Au</sub> (%)	86.5	86.9	88.3	90.0	89.6	89.2
<i>1</i> 7Au,TGA (%)	86.1	86.2		89.8/89.8*	83.6/86.7*	82.7

\* Hier wurden zwei Messungen durchgeführt.

#### 5.1.3 PALS-Messungen

Die PALS-Spektren der Superkristalle aus DDT-stabilisierten GNPs zeigen ähnliche Verläufe, wie sie von Polymeren bekannt sind. Abb. 29 zeigt repräsentative PALS-Spektren eines Films aus GNP-Superkristallen (GNP<sub>5.5nm</sub>2, Kerngröße 5.6 nm). Aufgrund des geringen Probenmaterials (Filmdicke: 200-900 nm) und den daraus resultierenden geringen Zählraten ist ein bekanntes Artefakt<sup>[229]</sup> zu beobachten. Die zwischen 10-15 ns und 20-25 ns auftretenden Signale stammen von Positronen, welche an der Probe reflektiert werden und nach einer bekannten Flugzeit in der Probenkammer anstatt in der Probe annihilieren. Diese Signalzuordnung wird dadurch bestätigt, dass die Verringerung der Beschleunigungsenergie und somit der Geschwindigkeit der Positronen zu einer Verschiebung dieser Signale zu längeren Lebenszeiten führt (Einschub, Abb. 29). Zudem wurde diese Signalzuornung durch Simulationen bestätigt<sup>[229]</sup>. Deshalb werden im Folgenden die relevanten Teile des Spektrums bis 10 ns betrachtet. Um die PALS-Spektren auszuwerten, wurden die anhand des geometrischen Modells (siehe oben) abgeschätzten Kavitätengrößen herangezogen, welche ~ 0.4 nm für  $D_{\text{TH}}$  und ~ 1.8 nm für  $D_{\text{OH}}$  (Probe GNP<sub>5.5nm</sub>2) betragen. Für das freie Volumen in der Ligandenmatrix wurde ein Wert von  $D_{\text{fv}} \sim 0.4$  nm angenommen.<sup>[228]</sup> Die Durchmesser der Kavitäten wurden nach Gl. 26 (siehe Abschnitt 3.6) in *o*-Ps-Lebenszeiten  $\tau_3$  umgerechnet. Die entsprechende Kurve (rote Linie) für  $D_{\text{TV}}$  und  $D_{\text{TH}}$  (beide ~ 0.4 nm) stimmt gut mit der gemessenen Kurve überein (Abb. 29), welches die Vermutung bestätigt, dass das o-Ps in diesen Kavitäten lokalisiert ist. Jedoch konnten keine Lebenszeiten für  $D_{OH}$  (blaue Kurve) identifiziert werden. Dieses Ergebnis wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Die Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Lebenszeiten zeigt, dass der Teil zwischen 2 bis 10 ns der relevante Teil der Spektren für den *o*-Ps-Zerfall ist. Erwartungsgemäß ändert sich dieser Teil der Spektren nicht bei der Variation der Implantationsenergie der Positronen (siehe Einschub in Abb. 29).



**Abb. 29**: Repräsentatives PALS-Spektrum von Superkristallen aus DDT-stabilisierten GNPs mit einer Kerngröße von 5.6 nm (Probe GNP<sub>5.5nm</sub>2), welches mit einer Beschleunigungsenergie von 2 keV aufgenommen wurde. Die rote und dunkelblaue Linie wurden unter Verwendung des Durchmessers des freien Volumens in der Ligandenmatrix  $D_{\rm fV}$  und der Kavitäten in den Tetraederlücken  $D_{\rm TH}$  (beide ~ 0.4 nm) bzw. Oktaederlücken  $D_{\rm OH}$  ~ 1.8 nm nach Gl. 26 simuliert. Der Einschub zeigt Spektren derselben Probe, welche bei unterschiedlichen Implantationsenergien der Positronen gemessen wurden. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [222].

In Abb. 30 sind repräsentative PALS-Spektren für Superkristalle aus GNPs mit einer Kerngröße von 5.6 nm (Probe GNP<sub>5.5nm</sub>2, rote Kurve) und 3.9 nm (Probe GNP<sub>4nm</sub>2, schwarze Kurve) im Vergleich gezeigt. Es ist ein leichter Unterschied in der Steigung zwischen den beiden Kurven erkennbar, welcher auf längere Lebenszeiten und somit größere Kavitäten in den aus größeren Partikeln bestehenden Superkristallen hinweist.



**Abb. 30**: PALS-Spektren von Superkristallen aus GNPs mit einer Kerngröße von 5.6 nm (Probe GNP<sub>5.5nm</sub>2, rote Linie) und 3.9 nm (Probe GNP<sub>4nm</sub>2, schwarze Linie). Die Spektren wurden mit einer Beschleunigungsenergie von 2 keV gemessen. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [222].

Die *o*-Ps-Lebenszeiten  $\tau_3$ , welche durch das Anpassen der Spektren erhalten wurden, sind für alle sechs vermessenen Proben in Tab. 2 dargestellt. Ähnliche *o*-Ps-Lebenszeiten wurden für Assemblate aus Ölsäure-stabilisierten PbSe-Nanopartikeln beobachtet.<sup>[220]</sup> Neben  $\tau_3$  sind die Intensitäten *I* der Signale und die Kavitätengrößen  $D_{pals}$  aufgeführt, welche nach Gl. 26 aus  $\tau_3$ berechnet wurden. Die Intensitäten sind gering, jedoch in dem erwarteten Bereich für dünne Filme aus Gold enthaltenden Kompositmaterialien.

**Tab. 2**: *o*-Ps-Lebenszeiten  $\tau_3$ , *o*-Ps-Signalintensitäten *I* und die Kavitätengrößen  $D_{pals}$ . Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [222].

	GNP <sub>4nm</sub> 1	GNP <sub>4nm</sub> 2	GNP <sub>4nm</sub> 3	GNP <sub>5.5nm</sub> 1	GNP5.5nm2	GNP5.5nm3
<i>o</i> -Ps 73 (ns)	2.03	1.72	2.50	2.28	2.62	3.20
<i>o-Ps I</i> (%)	0.30	0.51	0.53	0.83	0.87	1.42
$D_{\text{pals}}(\mathbf{nm})$	0.56	0.50	0.66	0.62	0.68	0.74

#### 5.1.4 Kavitätengrößen

In Abb. 31 sind die gemessenen Kavitätengrößen  $D_{\text{pals}}$  (Tab. 2) der sechs verwendeten Proben gegen  $r_{\rm eff}$  (siehe Abb. 28) aufgetragen. Zum Vergleich sind die nach dem oben vorgestellten Modell abgeschätzten Durchmesser der Kavitäten in den Oktaederlücken D<sub>OH</sub> (Abschnitt 5.1.2) und die in früheren Arbeiten<sup>[228]</sup> mittels PALS gemessen Durchmesser der freien Volumina in kristallinem  $D_{DD,s}$  und flüssigem  $D_{DD,l}$  Dodecan dargestellt. Die Durchmesser der Kavitäten in den Tetraederlücken  $D_{TH}$  sind nicht dargestellt, da, wie in Abschnitt 5.1.2 diskutiert wurde, in den Superkristallen aus ~ 4 nm-großen GNPs die Tetraederlücken vollständig mit Liganden besetzt sind und  $D_{\text{TH}}$  für die Superkristalle aus ~ 5.5 nm-großen GNPs ähnliche Werte aufweisen wie  $D_{DD,s}$ . Die Durchmesser der gemessenen Kavitäten  $D_{pals}$  liegen zwischen denen der freien Volumina/Defekte in flüssigem und festem Dodecan ( $D_{DD,s} = 0.36$  nm, o-Ps-Lebenszeit 1.1 ns und  $D_{DD,l} = 0.73$  nm, o-Ps Lebenszeit 3.1 ns)<sup>[228]</sup>. Der Vergleich mit flüssigen Alkanen ist allerdings nur eingeschränkt aussagekräftig, da zum einen das o-Ps "bubbles" in flüssigen Alkanen bildet und die Kavitätengröße in dem Fall nicht mit der o-Ps-Lebenszeit korreliert ist<sup>[172,173]</sup>. Zum anderen unterscheidet sich die Konformation der einseitig gebundenen Alkane von der Konformation flüssiger Alkane. Jedoch sind die gemessenen Kavitätendurchmesser D<sub>pals</sub> für alle Proben größer als die Durchmesser der freien Volumina in festem Dodecan, welches darauf hinweist, dass der Bereich um die Goldkerne herum nicht vollständig mit kristallinen Ligandenbündeln gefüllt ist. Unter Berücksichtigung der Geometrie der Superkristalle und der möglichen Ligandenanordnungen in der organischen Matrix können die gemessenen Kavitätengrößen  $D_{pals}$  so interpretiert werden, dass sich zum einen Bereiche hoher Ligandendichte zwischen benachbarten Partikeln ausbilden, in denen die Liganden interdigitieren. Zum anderen sind die zu den Tetraeder- und Oktaederlücken ausgerichteten Liganden, welche nicht oder nur geringfügig interdigitieren, lockerer gepackt. Dies ist vor allem für die 4 nm-großen Partikel zu erwarten, da ihr kleiner Krümmungsradius zu einer Verringerung der Ligandendichte in der Hülle führt. Andererseits sind die Oktaeder- und Tetraederlücken in den Superkristallen aus den ~ 5.5 nm-großen GNPs im Vergleich zu den ~ 4 nm-großen Partikeln größer und können somit zu einer stärkeren Auflockerung der Ligandenpackung in der organischen Matrix beitragen. Diese Vermutung wird dadurch nahegelegt, dass der über die drei Proben gemittelte Kavitätendurchmesser für die ~ 5.5 nm-großen GNPs etwas größer ist als für die ~ 4 nm-großen Partikel.

Während die abgeschätzten Größen der Kavitäten in den Oktaederlücken  $D_{0H}$  für die ~ 4 nmgroßen Partikel ähnliche Werte aufweisen wie die gemessenen Kavitätengrößen  $D_{pals}$ , konnten für die ~ 5.5 nm-großen GNPs keine *o*-Ps-Lebenszeiten detektiert werden, welche den erwarteten  $D_{0H}$  entsprechen. Diese Beobachtung kann zwei Gründe haben. Erstens kann die Intensität der *o*-Ps-Lebenszeit in den Oktaederlücken zu gering sein. Da die Bildungswahrscheinlichkeit des *o*-Ps unbekannt ist, kann die Intensität nicht abgeschätzt werden. Zweitens kann das Fehlen der *o*-Ps-Lebenszeiten unter der Annahme, dass es keine technische Ursache hat, damit erklärt werden, dass die 1.4 bis 1.8 nm-großen Kavitäten in den Oktaederlücken mit überschüssigen Liganden oder Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind.


**Abb. 31**: Die mittels PALS gemessenen Kavitätengrößen  $D_{pals}$  (schwarze Quadrate) und die jeweiligen Mittelwerte (rote Quadrate) für Superkristalle aus ~ 4 nm- (links) und ~ 5.5 nm-großen (rechts) GNPs aufgetragen gegen  $r_{eff}$ (siehe Abb. 28). Die Durchmesser der Kavitäten in den Oktaederlücken  $D_{OH}$ , welche mithilfe des in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten geometrischen Modells abgeschätzt wurden, sind als blaue Quadrate dargestellt. Es ist zu beachten, dass beide Achsen Achsenbrüche enthalten. Die Durchmesser der freien Volumina in kristallinem  $D_{DD,s}$ (magenta) und flüssigem  $D_{DD,l}$  (cyanblau) Dodecan, welche in früheren Arbeiten<sup>[228]</sup> mittels PALS gemessen wurden, sind als horizontale Linien dargestellt. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry übernommen aus Referenz [222].

### 5.1.5 Fazit

In dieser Studie wurde PALS verwendet, um die Mikrokavitäten in Superkristallen aus DDTstabilisierten GNPs unterschiedlicher Kerngrößen zu untersuchen. Zum Vergleich wurden die erwarteten Kavitätengrößen mithilfe eines auf TEM- und GISAXS-Daten basierten geometrischen Modells abgeschätzt. Nach diesem Modell ist das nicht von Goldkernen besetzte Volumen in den Superkristallen aus ~ 4 nm-großen GNPs fast "lückenlos" mit Liganden gefüllt. Während die Tetraederlücken vollständig mit Liganden durchdrungen werden, ergab sich für die Oktaederlücken ein Kavitätendurchmesser von ~ 0.7 nm. Der mittels PALS gemessene mittlere Kavitätendurchmesser betrug ( $0.57 \pm 0.08$ ) nm und ist damit größer als der in früheren Arbeiten mittels PALS gemessene Durchmesser der freien Volumina in festem Dodecan (0.36 nm)<sup>[228]</sup>. Diese Auflockerung der Ligandenmatrix wird auf Unordnung in der Ligandenanordnung und auf die Kavitäten in den Oktaederlücken zurückgeführt.

Für die Superkristalle aus ~ 5.5 nm-großen GNPs wurde mithilfe des geometrischen Modells ein Kavitätendurchmesser in den Tetraederlücken von ~ 0.4 nm berechnet. Dieser entspricht dem mittels PALS gemessenen Durchmesser der freien Volumina in festem Dodecan (0.36 nm)<sup>[228]</sup>. Für die Kavitäten in den Oktaederlücken ergeben sich Durchmesser von ~ 1.7 nm. Die PALS-Messungen ergaben jedoch ausschließlich einen mittleren Durchmesser von  $(0.68 \pm 0.06)$  nm, welcher nur etwas größer ist als der für die ~ 4 nm-großen GNPs gemessene Durchmesser. Die größeren Tetraeder- und Oktaederlücken führen demnach nur zu einer geringfügigen Auflockerung der Ligandenpackung gegenüber den ~ 4 nm-großen GNPs. Unter der Annahme, dass die *o*-Ps-Lebenszeiten in den Oktaederlücken messbar sind, weisen die Ergebnisse daraufhin, dass die Kavitäten in den Oktaederlücken mit überschüssigen Liganden oder Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind, welche während des Assemblierungsprozesses in diesen eingeschlossen wurden.

# 5.2 Korrelation der Chemiresistor-Antwort von Superkristallen aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln mit der Sorption des Analyten und der Quellung

Dieses Kapitel enthält auf Deutsch übersetzte Teile der Veröffentlichung: "N. Olichwer, A. Meyer, M. Yesilmen, T. Vossmeyer, J. Mater. Chem. C 2016, 4, 8214–8225". Übernommen mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Zu finden unter: http://dx.doi.org/10.1039/C6TC02412B

des Chemiresistor-Modells erfordert eine Korrelation der relativen Das Testen Widerstandsänderung mit der Änderung der interpartikulären Abstände und der adsorbierten Masse des Analyten während des Beaufschlagens mit Lösungsmitteldämpfen. In vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt, dass das Quellen von Nanopartikelfilmen mit GISAXS untersucht werden kann.<sup>[70,71]</sup> In der vorliegenden Studie wurden erstmalig Widerstandsmessungen und GISAXS-Messungen simultan an derselben Probe durchgeführt. filmartige Als Proben dienten Superkristalle aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln. Die Bestimmung der adsorbierten Masse des Analyten im Filmmaterial erfolgte mittels QCM-Messungen. Die anhand der sorbierten Analytmasse abgeschätzte Permittivitätsänderung der organischen Matrix und die gemessene Änderung der interpartikulären Abstände wurden in Gl. 3 und Gl. 5 (Abschnitt 3.1 und 3.2) eingesetzt, um die relative Widerstandsänderung zu berechnen und mit der gemessenen relativen Widerstandsänderung zu vergleichen.

# 5.2.1 Experimenteller Aufbau und Probencharakterisierung

Für die vorliegende Studie wurden Superkristalle aus DDT-stabilisierten GNPs mit einer Kerngröße von ~4 nm verwendet, welche als Filme auf Siliziumsubstraten mit Elektrodenstrukturen (50 Fingerpaare, Breite der Finger: 10  $\mu$ m, Abstand zwischen den Fingern: 10  $\mu$ m, Überlappungsbereich der Finger: 1.8 mm, nominelle Dicke der Goldschicht: 50-100 nm) abgeschieden wurden. Für die simultane Messung der Chemiresistor-Antworten und der Quellung wurden drei verschiedene Sensoren (Sensor 1, Sensor 2 und Sensor 3), hergestellt aus drei verschiedenen Partikelansätzen (GNP<sub>4nm</sub>4, GNP<sub>4nm</sub>2 und GNP<sub>4nm</sub>5), verwendet. Wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, wurden die Partikelgrößen *D* mittels TEM und die Abstände zwischen den Mittelpunkten benachbarter Partikel Dnn mittels GISAXS gemessen. Um die interpartikulären Abstände zu erhalten, wurde D von Dnn subtrahiert. TEM, SEM- und GISAXS-Daten der verwendeten Proben sind im Anhang dargestellt (Abb. A 8 bis Abb. A 12). Die Auswertung der GISAXS-Streubilder erfolgte ähnlich wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben unter Verwendung der Software Scatter<sup>[189,190]</sup>. Das ringförmige Streumuster wurde über einen bestimmten Sektor integriert, um die Streukurve zu erhalten (Abb. A 10). Die Dicke der Filme, welche für die Verwendung als Chemiresistoren abgeschieden wurden, betrug typischerweise ~ 100 bis ~ 500 nm (Abb. A 12). Die in den nachfolgenden Abschnitten verwendete Dichte und das Volumen der Ligandenmatrix der Superkristalle wurden nach dem in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Modell berechnet. Hierfür wurde angenommen, dass Kugeln mit dem Radius reff, welche den Goldkern und Teile des Liganden enthalten (Abb. 28), ein fcc-Gitter bilden und somit 74 % des verfügbaren Volumens besetzen. Wie in Abschnitt 5.1.4 gezeigt wurde, weisen die Superkristalle aus ~ 4 nm-großen GNPs so kleine freie Kavitäten auf, dass für das verbliebene Volumen (26%) angenommen wurde, dass es mit flüssigem 1-Dodecanthiol gefüllt ist. Die berechneten Dichten  $\rho_s$  sind zusammen mit  $r_{\text{eff}}$ ,  $\delta$  und Din Tab. 3 dargestellt. Details zu den Berechnungen sind im Anhang (Gl. A 2 bis Gl. A 9) zu finden.

**Tab. 3**: Mittels TEM gemessener Kerndurchmesser *D*, mittels GISAXS und TEM erhaltener interpartikulärer Abstand  $\delta$ , effektiver Radius *r*<sub>eff</sub> (siehe Abb. 28), berechnete Dichte der Superkristalle  $\rho_{s}$  (siehe Abschnitt 5.1.2 und A.1 im Anhang). Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry übernommen aus Referenz [230].

Sensor	Ansatz	D(nm)	$\delta(nm)$	r <sub>eff</sub> (nm)	$ ho_{s}$ (g/cm <sup>3</sup> )
1	GNP <sub>4nm</sub> 4	$3.7 \pm 0.2$	1.9	2.8	4.8
2	GNP <sub>4nm</sub> 2	$3.9\pm0.2$	2.1	3.0	4.6
3	GNP <sub>4nm</sub> 5	$3.7\pm0.2$	2.3	3.0	4.0

Für das *in situ*-GISAXS-Chemiresistor-Experiment wurde der in Abb. 32 gezeigte Aufbau genutzt. Es wurden eine speziell angefertigte Messzelle mit Kaptonfenstern und Substrate, welche definierte Bereiche für die elektrische Kontaktierung und die Positionierung des Röntgenstrahls beinhalten, verwendet.



**Abb. 32**: Experimenteller Aufbau der *in situ*-GISAXS/Chemiresistor-Messung. Eine speziell angefertigte mit Kaptonfenstern ausgestattete Messzelle und Substrate mit definierten Bereichen für die Positionierung des Röntgenstrahls und der elektrischen Kontaktierung wurden verwendet, um die simultane Messung des Widerstands und der Quellung unter dem Einfluss von Lösungsmitteldämpfen zu ermöglichen. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

#### 5.2.2 Sorption von Lösungsmitteln in GNP-Superkristallen

Die Sorption unterschiedlicher Lösungsmittel aus der Dampfphase wurde mikrogravimetrisch unter der Verwendung von Quarzkristall-Mikrowaagen untersucht. Die QCMs wurden hierfür beidseitig mit homogenen Filmen aus GNP-Superkristallen beschichtet (siehe Anhang, Abb. A 13). Die durch die Beschichtung erzeugte Abnahme der Eigenfrequenz betrug typischerweise ~ 3 kHz. In früheren Arbeiten<sup>[110]</sup> wurde gezeigt, dass GNP-Beschichtungen, welche Frequenzverschiebungen bis ~ 10 kHz hervorrufen, sich wie starre Schichten verhalten und viskoelastische Effekte vernachlässigbar sind (Abschnitt 3.5.2, Abb. 24).

Aus der Frequenzverschiebung wurde mithilfe der Sauerbrey-Gleichung (Gl. 24) die Masse der GNP-Schichten berechnet, für welche sich ein Wert von ~ 3  $\mu$ g ergab. Dies entspricht einer Filmdicke von ~ 20 nm pro Seite der QCM und dies wiederum ~ 3 Monolagen (abgeschätzt unter Verwendung der mittleren Dichte der drei GNP-Filme, siehe Tab. 3) pro Seite.

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens der Filme aus GNP-Superkristallen wurden die beschichteten QCMs mit Dämpfen von Toluol, 4-Methyl-2-pentanon (4M2P) und 1-Propanol in einem Konzentrationsbereich von 50-10000 ppm beaufschlagt. Diese Analyten haben einen ähnlichen Dampfdruck (29, 20 und 21 mbar bei 20 °C)<sup>[44]</sup> und unterscheiden sich deutlich in ihren Permittivitäten (Tab. 4). Dadurch wird sichergestellt, dass die Unterschiede in der Sorption weitestgehend aus den unterschiedlichen chemischen Selektivitäten herrühren. In vorbereitenden Messungen wurde zusätzlich Wasser als Analyt verwendet. Da für Wasser jedoch nur sehr geringfügige Chemiresistor-Antworten (Abb. A 14 im Anhang) und keine Quellung in den GISAXS-Messungen beobachtet wurden, wurde Wasser als Analyt für weitere Betrachtungen ausgeschlossen. In Abb. 33 sind die durch die Analyten bewirkten Frequenzabnahmen der beschichteten QCMs gezeigt. Die QCM-Antworten waren für alle drei Analyten schnell (*t*<sub>90</sub>: 5 bis 35 s) und reversibel.



**Abb. 33**: Typische QCM-Transienten für Toluol (schwarz), 4M2P (rot) und 1-Propanol (grün). Die Konzentrationen der Lösungsmitteldämpfe betrugen 50, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 7500, 10000 ppm. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

Aus den Frequenzverschiebungen wurden unter Verwendung der Sauerbrey-Gleichung die Massen der sorbierten Analyten erhalten. In Abb. 34 sind die Sorptionsisothermen gezeigt, welche durch das Auftragen der relativen Massenänderung des Films durch Sorption gegen die Analytkonzentration in der Dampfphase erhalten wurden. Es ist ein linearer Zusammenhang erkennbar, wobei die Steigungen der Geraden in der Reihenfolge Toluol > 4M2P > 1-Propanol abnehmen. Die Sensitivität der GNP-Filme gegenüber den Analyten nimmt somit entsprechend der Affinität der unpolaren Dodecylkette des Liganden mit zunehmender Polarität des Analyten ab.



**Abb. 34**: Sorptionsisothermen für Toluol, 4M2P und 1-Propanol. Die Datenpunkte wurden von 6 bis 10 unterschiedlichen QCMs mit GNP-Beschichtung (hergestellt aus verschiedenen Partikelansätzen) erhalten. Die Linien stellen lineare Anpassungen der Datenpunkte dar. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

Der Verteilungskoeffizient *K*, welcher das Verhältnis der Analytkonzentration im Film  $C_f$  zu der Konzentration in der Dampfphase  $C_v$  angibt und aus der Steigung der Auftragung  $C_f$  vs.  $C_v$  erhalten wurde (siehe Abb. A 15 im Anhang), ist für die drei Analyten in Tab. 4 dargestellt. Ähnliche Verteilungskoeffizienten für Toluol wurden für ungeordnete Filme aus 1-Octanthiolstabilisierten GNPs (4.3 nm im Durchmesser),  $K \sim 1000^{[61]}$ , und für Filme aus 1-Dodecanthiolstabilisierten GNPs (~ 3 nm im Durchmesser),  $K \sim 1500^{[110]}$ , erhalten.

**Tab. 4**: Relative Permittivität  $\varepsilon_r$  von 1-Dodecanthiol<sup>[231,232]</sup> und der drei Analyten<sup>[44]</sup> und die Verteilungskoeffizienten *K*, berechnet aus den QCM-Daten unter der Verwendung der mittleren Dichte der GNP-Filme: 4.5 g/cm<sup>3</sup> (siehe Tab. 3). Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

	ε <sub>r</sub>	K
DDT	$2.6^{[232]},(2.0)^{[231]}$	
Toluol	2.4	1300
4M2P	13.11	900
1-Propanol	20.8	500

# 5.2.3 Quellung von GNP-Superkristallen unter Lösungsmitteldämpfen

Um die Änderungen der interpartikulären Abstände im Subnanometerbereich mittels GISAXS messen zu können, sind hochgeordnete Assemblate erforderlich, welche scharfe Signale liefern. Hier wurden GNP-Superkristalle mit Dämpfen der Analyten Toluol, 4M2P und 1-Propanol mit vier verschiedenen Konzentrationen (1000, 4000, 7000 und 10000 ppm) beaufschlagt. In Abb. 35 sind die durch die Lösungsmittel induzierten Verschiebungen der Streukurven zu geringeren *q*-Werten für Sensor 3 gezeigt. Während für Toluol und 4M2P eine Zunahme der Konzentration zu zunehmend stärkeren Verschiebungen der Streukurven führt, wurden für 1-Propanol nur sehr geringfügige Verschiebungen beobachtet. Die durch Lösungsmittel induzierte Verschiebung der Streukurven war reversibel, wenn die Messzelle mit Stickstoff gespült wurde (beispielhaft in Abb. A 16 im Anhang gezeigt). Der in Abb. 35 gezeigte Trend wurde für die anderen beiden Sensoren, hergestellt aus unterschiedlichen Partikelansätzen (siehe Tab. 3), reproduziert. Die entsprechenden Daten sind in Abb. A 17 im Anhang gezeigt. Zusätzlich zu der Verschiebung der Streukurven wurde eine leichte Intensitätserhöhung beobachtet. Diese resultiert aus der Überlagerung des Reflexes mit dem Formfaktor, welcher mit abnehmenden *q*-Werten zunimmt.



**Abb. 35**: Mittels GISAXS gemessene (111)-Reflexe eines Films aus GNP-Superkristallen (Sensor 3) unter Stickstoff (gestrichelte Linien) und beim Beaufschlagen mit Toluol-, 4M2P- und 1-Propanoldampf. Die Zunahme der Konzentration des Dampfs (1000, 4000, 7000, 10000 ppm) ist durch Farbverläufe von dunkel zu hell gekennzeichnet. Während Toluol und 4M2P deutliche Verschiebungen der Streukurven verursachen, ist für 1-Propanol nur eine sehr geringfügige Quellung zu beobachten. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

Zur Bestimmung der durch die Lösungsmittel verursachte Änderung der interpartikulären Abstände wurden die Streukurven der GNP-Superkristalle unter Stickstoff und unter Lösungsmitteldämpfen angepasst<sup>[189,190]</sup>, um die Abstände der Mittelpunkte benachbarter Partikel für beide Fälle zu erhalten. Die Differenz dieser ergab die Quellung. In Abb. 36 sind die Änderungen der interpartikulären Abstände in Abhängigkeit der Dampfkonzentration gezeigt. Wie bereits aus den Streukurven in Abb. 35 hervorging, nahm die Effektivität der Lösungsmittel ein Quellen der GNP-Superkristalle zu induzieren in der Reihenfolge Toluol > 4M2P >> 1-Propanol ab. Während für 4M2P die Änderung der interpartikulären Abstände linear von der Dampfkonzentration abhängt, wurde für Toluol eine leichte Abweichung vom linearen Verhalten beobachtet. Hier zeigte eine Anpassung der Datenpunkte mit einer monoexponentiellen Funktion die beste Übereinstimmung. Unter Berücksichtigung der linearen Abhängigkeit der Masse des sorbierten Analyten von der Dampfkonzentration und unter der Annahme eines isotropen Quellens der Partikel, ist für die Quellung ein Verlauf entsprechend einer Kubikwurzel-Funktion zu erwarten (siehe Gl. A 19 im Anhang). Da das Volumen des sorbierten Analyten gegenüber dem Volumen der Ligandenmatrix jedoch sehr gering ist, ist eine lineare Näherung für die Abhängigkeit des Quellens von der Konzentration gut anwendbar. Die für Toluol beobachtete leichte Abweichung vom linearen Verhalten deutet daraufhin, dass der Sorptionsprozess kompliziertere Vorgänge als eine einfache additive und isotrope Volumenzunahme beinhaltet.

Bei der höchsten Konzentration des Toluoldampfs (10000 ppm) wurden Änderungen der interpartikulären Abstände von ~ 0.12 nm bestimmt. Pileni und Mitarbeiter<sup>[70]</sup> haben für Superkristalle aus DDT-stabilisierten GNPs mit einem Durchmesser von 5 nm, welche einer

gesättigten Toluolatmosphäre ausgesetzt wurden (~ 37500 ppm bei 25 °C), Zunahmen der interpartikulären Abstände von ~ 0.4 bis ~ 0.7 nm gemessen. Unter Berücksichtigung der wesentlich geringeren Konzentrationen, die in der vorliegenden Studie verwendet wurden, stimmen die vorliegenden Ergebnisse gut mit denen der früheren Arbeit überein.



**Abb. 36**: Änderung der interpartikulären Abstände von GNP-Superkristallen, welche Dämpfen von Toluol, 4M2P und 1-Propanol ausgesetzt wurden. Die Datenpunkte stellen Mittelwerte der drei aus unterschiedlichen Partikelansätzen hergestellten Sensoren dar (Tab. 3). Die einzelnen Datensätze der jeweiligen Sensoren sind im Anhang aufgeführt (Abb. A 18). Die Datenpunkte für Toluol wurden mit einer monoexponentiellen Funktion und die für 4M2P mit einer linearen Funktion angepasst. Da für 1-Propanol ein nur sehr geringfügiges Quellen beobachtet wurde und die Datenpunkte eine relativ starke Streuung aufweisen, wurde keine Anpassung der Datenpunkte durchgeführt. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

#### 5.2.4 Chemiresistor-Antworten von Superkristallen aus Goldnanopartikeln

Während sich eine Vielzahl von Arbeiten mit der Selbst-Assemblierung und den strukturellen Eigenschaften von Superkristallen aus DDT-stabilisierten GNPs befassen<sup>[137,147,156,162,233–237]</sup> (siehe Abschnitt 3.3), wurden ihre Eigenschaften als Chemiresistoren bisher nicht untersucht. Für die Herstellung von GNP-Filmen für die Anwendung als Chemiresistoren werden üblicherweise kürzere Liganden wie 1-Octanthiol<sup>[24,38,40,61]</sup> oder vernetzende Liganden wie Dithiole<sup>[30,31,34]</sup> bevorzugt, da diese zu höheren Leitfähigkeiten der GNP-Filme führen. Mit diesen GNP-Filmen können für viele praktische Anwendungen vorteilhafte Basislinienwiderstände im k $\Omega$ -Bereich einfach erreicht werden.

In der vorliegenden Studie wurden DDT-stabilisierte monodisperse GNPs mit einem Durchmesser von 4 nm verwendet, weil diese relativ stabile, filmartige Superkristalle bilden<sup>[147,236,238]</sup>. Für die einige 100 nm dicken GNP-Schichten wurden mit den verwendeten Elektrodenstrukturen (siehe Abschnitt 5.2.1) typischerweise Basislinienwiderstände von 10 -

40 M $\Omega$  erhalten, welches mit einem konventionellen Sourcemeter (siehe Experimentalteil, Abschnitt 4.4.8) noch gut messbar ist. Ähnlich wie für andere Liganden/GNP-Systeme<sup>[22,239,240]</sup> wurde für die vermessenen Superkristalle aus DDT-stabilisierten GNPs eine lineare Strom-Spannungs-Charakteristik (im Bereich +2/-2 V) beobachtet. Die abgeschätzten spezifischen Leitfähigkeiten (10<sup>-7</sup>  $\Omega$ <sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) stimmen in der Größenordnung mit den Ergebnissen früherer Arbeiten überein<sup>[39]</sup>.

Zur Untersuchung der Chemiresistor-Antworten wurden die Filme aus GNP-Superkristallen in zwei unterschiedlichen Versuchsreihen mit Dämpfen der Analyten Toluol, 4M2P und 1-Propanol (50-10000 ppm) beaufschlagt.

In der ersten Versuchsreihe wurden Messzellen mit einem Volumen von 10 bzw. 20 mL verwendet, um entweder ausschließlich die Chemiresistor-Antworten oder die Chemiresistor-Antworten parallel zu den QCM-Antworten zu messen. Die Filme aus GNP-Superkristallen wurden den Analytdämpfen in dieser Versuchsreihe 120 s ausgesetzt. Die unter der Verwendung dieser beiden Messzellen erhaltenen Chemiresistor-Transienten waren nahezu ununterscheidbar. In Abb. 37 sind repräsentative Chemiresistor-Transienten für diese Versuchsdurchführung gezeigt. Ähnlich wie die QCM-Transienten (Abb. 33) zeigen die reversiblen Chemiresistor-Antworten für alle drei Analyten schnelle Ansprech- ( $t_{90} < 8$  s) und Erholzeiten. Die Chemiresistor-Antworten sind alle positiv und nehmen in Übereinstimmung mit den QCM- und GISAXS-Daten in der Reihenfolge Toluol > 4M2P >> 1-Propanol (mit Amplituden von ~ 90 %, ~ 30 % bzw. ~ 4 % bei 10000 ppm) ab. Die Unterschiede in den Signalhöhen sind bei den Chemiresistor-Antworten jedoch stärker ausgeprägt als bei den QCM-Antworten. Dieses Verhalten wird in den folgenden Kapiteln genauer diskutiert.



**Abb. 37**: Typische Chemiresistor-Transienten von Filmen aus GNP-Superkristallen bei der Beaufschlagung mit Dämpfen von Toluol, 4M2P und 1-Propanol. Die Konzentrationen betrugen: 50, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 7500, 10000 ppm. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

In Abb. 38 sind die Chemiresistor-Isothermen der GNP-Superkristalle gezeigt. Im Gegensatz zu vernetzten GNP-Filmen<sup>[31]</sup> zeigen die Signalhöhen keinen Sättigungsverlauf, sondern eine exponentielle Zunahme mit zunehmender Dampfkonzentration. Für 1-Propanol wurden aufgrund der kleinen Widerstandsänderungen häufig eher lineare als exponentielle Verläufe beobachtet. Die Sensitivitäten, welche aus den Steigungen der linearen Anpassungen der Isothermen in dem Konzentrationsbereich 50 - 1000 ppm erhalten wurden, betrugen  $6 \cdot 10^{-5}$  ppm<sup>-1</sup> für Toluol,  $2 \cdot 10^{-5}$  ppm<sup>-1</sup>, für 4M2P und  $4 \cdot 10^{-6}$  ppm<sup>-1</sup> für 1-Propanol. Für Toluol wurden ähnlich nach oben gewölbte Kurvenverläufe für ungeordnete Filme aus DDT-stabilisierten GNPs beobachtet.<sup>[39]</sup>

Die in Abb. 38 gezeigten Datenpunkte stellen Mittelwerte von 5 bis 14 Sensoren dar (hergestellt aus 4 bis 9 verschiedenen Partikelansätzen). Die in Abb. 38 ebenfalls dargestellten Standardabweichungen der einzelnen Datenpunkte werden auf Unterschiede in der Ligandenbedeckung der Partikel und auf mögliche geringfügige Precursor-Rückstände in den GNP-Superkristallen zurückgeführt. In der Elementaranalyse und in den XPS-Spektren konnten zwar keine Stickstoffverbindungen nachgewiesen werden, jedoch können diese neben Borverbindungen, Triphenylphosphan und Chlorid in Spuren vorhanden sein. In vorbereitenden Messungen wurde beobachtet, dass die Verwendung einer nicht aufgereinigten GNP-Lösung für die Herstellung von Chemiresistoren zu einer drastischen Änderung der Chemiresistor-Antworten führt (Abb. A 19). Details hierzu finden sich im Anhang (Abschnitt A.3).



**Abb. 38**: Chemiresistor-Isothermen von Filmen aus GNP-Superkristallen für Toluol, 4M2P und 1-Propanol. Die Datenpunkte stellen Mittelwerte von 5 bis 14 Sensoren dar (hergestellt aus 4 bis 9 Partikelansätzen) und wurden mit monoexponentiellen Funktionen angepasst. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

In der zweiten Versuchsdurchführung wurden die Chemiresistor-Antworten und GISAXS-Streubilder simultan aufgenommen. Hierfür wurde der in Abb. 32 gezeigte Versuchsaufbau verwendet. Die hier eingesetzte Messzelle hatte ein deutlich größeres Volumen (~ 100 mL) als die in der ersten Versuchsreihe verwendeten Messzellen. Dadurch wird zum Erreichen der eingestellten Konzentration des Analytdampfs bzw. zum vollständigen Spülen der Messzelle mit Nullgas eine längere Zeit benötigt, welches sich in langsameren (lange Anstiegs- und Abfallzeiten) Signalen widerspiegelt. Um für die GISAXS-Messungen ausreichend lange Integrationszeiten zu gewährleisten, wurden die Intervalle des Beaufschlagens mit Lösungsmitteldämpfen bzw. des Spülens mit Nullgas auf 20 min eingestellt. Die hier erhaltenen Signal-Amplituden und Verläufe der Chemiresistor-Isothermen entsprachen denen der ersten Versuchsreihe. Repräsentative Chemiresistor-Transienten und die Chemiresistor-Isothermen der drei verwendeten Sensoren sind im Anhang aufgeführt (Abb. A 20 und Abb. A 18).

# 5.2.5 Korrelation des Chemiresistor-, Sorptions- und Quellverhaltens

# 5.2.5.1 Sorption des Analyten und Quellen

Wie in Abschnitt 5.2.3 gezeigt wurde, können die durch die Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen bewirkten Änderungen der interpartikulären Abstände direkt mittels GISAXS gemessen werden. In einer alternativen Methode wurden diese, ähnlich wie in früheren Arbeiten<sup>[61]</sup>, anhand des Volumens des sorbierten Analyten berechnet. Wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben wurde, wurde hier angenommen, dass sämtlicher nicht mit Goldkernen besetzter Raum ( $V_{\text{Matrix}}$ ) mit flüssigem 1-Dodecanthiol gefüllt ist.

Die berechneten und gemessenen freien Kavitäten in den GNP-Superkristallen sind ähnlich groß wie die verwendeten Lösungsmittelmoleküle (~ 0.3 bis ~ 0.6 nm)<sup>[241]</sup>. Den Lösungsmittelmolekülen stehen somit keine größeren Kavitäten zur Verfügung, die eine einfache Diffusion durch die Struktur und das Einlagern von erheblichen Anteilen des Lösungsmittels erlauben. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass das sorbierte Volumen des Analyten quantitativ in ein Quellen übersetzt wird. Details zu den Rechnungen finden sich im Anhang (Abschnitt A.1). In Abb. 39 sind die mittels GISAXS gemessenen ( $\Delta \delta$ ) und aus den QCM-Daten berechneten ( $\Delta \delta_{qcm}$ ) Änderungen der interpartikulären Abstände in Abhängigkeit von der Konzentration gezeigt. Für Toluol ist  $\Delta \delta_{qcm}$  um ~ 10 % geringer und für 4M2P um einen ähnlichen Betrag größer als  $\Delta \delta$ . Die anhand der beiden unterschiedlichen Methoden erhaltenen Ergebnisse stimmen somit sehr gut überein. Dagegen wurde für 1-Propanol mittels GISAXS ein deutlich geringeres Quellen gemessen ( $\Delta\delta$ < 0.01 nm) als aus den QCM-Daten errechnet wurde. Diese Beobachtung deutet daraufhin, dass die Analyten mit abnehmender Affinität zu der Ligandenmatrix, zunehmend weniger selektiv an die Liganden binden. Während die unpolaren Toluol- und 4M2P-Moleküle weitestgehend in der unpolaren Ligandenmatrix adsorbiert werden und und fast quantitativ zu einem Quellen führen, lagert sich das protische 1-Propanol größtenteils unselektiv als Film an der GNP-Filmoberfläche ab ohne zu einem Quellen beizutragen. Diese Interpretation stützt sich auf in früheren Arbeiten<sup>[68]</sup> durchgeführten neutronenreflektometrischen Untersuchungen an Dendrimer-vernetzten GNP-Filmen, welche Lösungsmitteldämpfen ausgesetzt wurden. Die Ergebnisse zeigten, dass Lösungsmittel mit deutlich unterschiedlicher Polarität zu der organischen Matrix die GNP-Filmoberfläche benetzten, während der GNP-Film im Volumen weitestgehend frei von Lösungsmitteln war.



**Abb. 39**: Änderung der interpartikulären Abstände in Abhängigkeit der Dampfkonzentration. Die schwarzen Datenpunkte  $\Delta\delta$  wurden mittels GISAXS gemessen und stellen Mittelwerte der drei verwendeten Sensoren (Tab. 3, Abb. 36) dar. Die roten Datenpunkte  $\Delta\delta_{qcm}$  wurden aus den in Abb. 34 gezeigten QCM-Daten berechnet (siehe Anhang, Gl. A 19). Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

#### 5.2.5.2 Chemiresistor-Antworten und Quellverhalten

Die aus dem *in situ*-Chemiresistor/GISAXS-Experiment erhaltenen Datensätze der drei Sensoren (Tab. 3) sind im Anhang (Abb. A 18) gezeigt. Es wurden sowohl in den Chemiresistor-Antworten als auch in den Änderungen der interpartikulären Abstände Abweichungen zwischen den drei Sensoren beobachtet. In Übereinstimmung mit Gl. 5 wiesen die stärker gequollenen Sensorfilme jedoch höhere Chemiresistor-Amplituden auf. In Abb. 40 sind die über die drei Sensoren gemittelten Amplituden der Chemiresistor-Antworten gegen das Quellen aufgetragen. Wie ausgehend von einem Ladungstransportmechanismus gemäß des thermisch aktivierten Tunnelns zwischen benachbarten Nanopartikeln zu erwarten ist, konnten die Datenpunkte für 4M2P und Toluol gut mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst werden. Zum Vergleich sind auch lineare Anpassungen dargestellt. Da für 1-Propanol nur sehr geringfügige und stark streuende Änderungen der interpartikulären Abstände erhalten wurden, wurden die Daten für 1-Propanol nicht in das Diagramm aufgenommen.



Abb. 40: Amplituden der Chemiresistor-Antworten in Abhängigkeit von der Änderung der interpartikulären Abstände ( $\Delta \delta$ ). Die durchgezogenen Linien stellen monoexponentielle und die gestrichelten Linien lineare Anpassungsfunktionen dar. Die Datenpunkte sind Mittelwerte von Sensor 1, Sensor 2 und Sensor 3. Dieselben Datensätze wurden auch in Abb. 36, Abb. 41 und Abb. A 21 (Anhang) verwendet. Die Chemiresistor- und GISAXS-Daten der einzelnen Sensoren sind in Abb. A 18 (Anhang) gezeigt. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

#### 5.2.5.3 Vergleich gemessener und berechneter Chemiresistor-Antworten

Für eine quantitative Überprüfung des Chemiresistor-Modells wurden die direkt gemessenen relativen Widerstandsänderungen mit den relativen Widerstandsänderungen verglichen, welche durch das Einsetzen experimenteller Daten in Gl. 5 erhalten wurden. Hierfür wurden die mittels GISAXS gemessenen Änderungen der interpartikulären Abstände  $\Delta \delta$  verwendet. Für die Tunnelabklingkonstante wurde nach Terril<sup>[87]</sup> et al. ein Wert von  $\beta = 12 \text{ nm}^{-1}$  eingesetzt und es wurde angenommen, dass diese konstant ist. Die Aktivierungsenergie wurde nach Gl. 3 berechnet. Die Permittivität der mit Lösungsmitteln gequollenen Ligandenmatrix  $\varepsilon_{sw}$  wurde als die volumengewichtete mittlere Permittivität des Liganden  $\varepsilon_{DDT}$  und der Analyten  $\varepsilon_{ana}$ abgeschätzt<sup>[61,242]</sup>. Die Permittivitäten der einzelnen Analyten  $\varepsilon_{ana}$  sind in Tab. 4 dargestellt. Für  $\varepsilon_{DDT}$  wurden zwei unterschiedliche Werte, 2.0<sup>[231]</sup> und 2.6<sup>[232]</sup>, verwendet. Das Volumen des sorbierten Analyten, welches zur Berechnung von  $\varepsilon_{sw}$  verwendet wurde, wurde mittels QCM-Messungen erhalten *V*<sub>ana,qcm</sub> oder alternativ aus dem mittels GISAXS gemessenen Quellen berechnet  $V_{ana,gis}$ . Die aus den Volumina  $V_{ana,qcm}$  und  $V_{ana,gis}$  berechneten Permittivitäten werden als  $\varepsilon_{sw,qcm}$  bzw.  $\varepsilon_{sw,gis}$  bezeichnet. Bei letzteren wird nur der Lösungsmittelanteil berücksichtigt, der zu einem Quellen beiträgt. Die aus  $\varepsilon_{sw,qcm}$  und  $\varepsilon_{sw,gis}$  berechneten relativen Widerstandsänderungen werden als  $\Delta R/R_{0,\varepsilonqcm}$  und  $\Delta R/R_{0,\varepsilongis}$  bezeichnet. Details zu den Rechnungen sind im Anhang aufgeführt (Abschnitt A.1).

In Abb. 41 und Abb. A 21 (Anhang) sind  $\Delta R/R_{0,\epsilon_{qcm}}$  (blaue Quadrate) und  $\Delta R/R_{0,\epsilon_{gls}}$  (rote Quadrate), berechnet mit  $\epsilon_{DDT} = 2.6$  bzw.  $\epsilon_{DDT} = 2.0$ , im Vergleich zu den direkt gemessenen Chemiresistor-Antworten  $\Delta R/R_0$  (schwarze Quadrate) gezeigt.

Qualitativ zeigen die berechneten Chemiresistor-Isothermen denselben Trend wie die gemessenen: die Signalhöhen nehmen in der Reihenfolge Toluol > 4M2P > 1-Propanol ab. Für Toluol überlagern sich  $\Delta R/R_{0,\epsilon qcm}$  und  $\Delta R/R_{0,\epsilon g s}$ , weil  $V_{ana,qcm}$  und  $V_{ana,g s}$ , welche zum Berechnen der Permittivität der gequollenen Ligandenmatrix verwendet wurden, sehr ähnlich sind (Abb. 39) und weil durch die geringe Permittivität von Toluol der Permittivitätseffekt auf die Chemiresistor-Antwort vernachlässigbar ist. Die Chemiresistor-Antworten resultieren somit fast ausschließlich aus dem Quelleffekt. Jedoch sind die berechneten Signal-Amplituden deutlich höher (um den Faktor ~ 3) als die gemessenen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Steinecker et al.<sup>[61]</sup> und Digianantonio et al.<sup>[72]</sup> für unterschiedliche Lösungsmittel bzw. Wasser beschrieben.

Steinecker et al.<sup>[61]</sup> untersuchten die Chemiresistor-Antworten von Schichten aus 1-Octanthiolstabilisierten GNPs, welche unterschiedlichen Lösungsmitteldämpfen ausgesetzt wurden. Sie schätzten sowohl das Quellen als auch die Permittivität der Analyt/Liganden-Matrix aus den QCM-Daten ab. Die beobachteten Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten relativen Widerstandsänderungen wurden auf das Füllen vorhandener Poren mit einem erheblichen Anteil des Lösungsmittels zurückgeführt, welches das Quellen und somit die Chemiresistor-Sensitivität herabsetzt. In der vorliegenden Studie weisen die QCM- und GISAXS-Daten dagegen darauf hin, dass zumindest für den Fall hochgeordneter Strukuturen das sorbierte Analytvolumen für Toluol und 4M2P fast quantitativ in ein Quellen übersetzt wird (Abb. 39). Die Abweichungen zwischen  $\Delta R/R_{0, \epsilonqcm}$  und  $\Delta R/R_{0, \epsilongis}$  können hier nicht durch ein Füllen von Kavitäten erklärt werden.

Digianantonio et al.<sup>[72]</sup> untersuchten Drähte aus Tris(2,4-dimethyl-5sulfonatophenyl)phosphin-stabilisierten GNPs mit einem Durchmesser von 15 nm mittels *in situ*-SAXS. Die Drähte wurden Feuchtigkeit ausgesetzt, wobei die Widerstandsänderungen simultan mit den Änderungen der Mittelpunktabstände zwischen benachbarten Partikeln aufgezeichnet wurden. Die berechneten relativen Widerstandsänderungen konnten mit den gemessenen in Übereinstimung gebracht werden, wenn die mittels SAXS gemessenen Quellungen um den Faktor 0.2 bis 0.4 korrigiert wurden. Jedoch wurde hier der Arrhenius-Term in Gl. 5 und somit der Permittivitätseffekt nicht berücksichtigt.

Wie für Toluol sind  $V_{\text{ana,qcm}}$  und  $V_{\text{ana,gis}}$  für 4M2P ähnlich, welches zu ähnlichen Werten für  $\Delta R/R_{0,\epsilon\text{gcm}}$  und  $\Delta R/R_{0,\epsilon\text{gcis}}$  führt. Die unter der Verwendung von  $\epsilon_{\text{DDT}} = 2.6$  berechneten Antworten stimmen gut mit den gemessenen überein (Abb. 41). Wird stattdessen  $\epsilon_{\text{DDT}} = 2.0$  eingesetzt, führt der niedrigere Wert der Permittivität der Ligandenmatrix zu einer Zunahme des Einflusses der Permittivität des Analyten auf die Chemiresistor-Antwort. Hier heben der Quell- und Permittivitätseffekt einander nahezu auf. Für  $\Delta R/R_{0,\epsilon\text{gcm}}$  bzw.  $\Delta R/R_{0,\epsilon\text{gcis}}$  ergeben sich geringfügige Werte im positiven und negativen Bereich (~ -10<sup>-2</sup> bis ~ 10<sup>-2</sup>, siehe Abb. A 21 im Anhang). Die Abweichungen zwischen den gemessenen Antworten und  $\Delta R/R_{0,\epsilon\text{gcm}}$  bzw.  $\Delta R/R_{0,\epsilon\text{gcis}}$  sind größer als für  $\epsilon_{\text{DDT}} = 2.6$ .

Für 1-Propanol ist  $\Delta R/R_{0,\epsilon qcm}$  im Bereich ~ -10<sup>-1</sup>, während die gemessenen Antworten im schwach positiven Bereich liegen (~ 10<sup>-2</sup>, Abb. 41 und Abb. A 21 im Anhang). Das für 1-Propanol gemessene Quellen betrug  $\Delta \delta < 0.01$  nm. Die Rechnungen der Chemiresistor-Antworten ergaben, dass in diesem Bereich der Einfluss des Quellens auf das Chemiresistor-Signal vernachlässigbar ist. Die Permittivitätsänderung ist der dominierende Sensoreffekt. Bei der Verwendung von  $V_{\text{ana},\text{qcm}}$  zur Berechnung der Permittivitätszunahme der organischen Matrix wird die Annahme getroffen, dass sich die gesamte mikrogravimetrisch bestimmte Menge des 1-Propanols zwischen den Ligandenketten einlagert. Wie jedoch oben gezeigt wurde (Abb. 39), ist es wahrscheinlich, dass nur ein geringer Anteil des abgeschiedenen 1-Propanols in das Innere des Filmmaterials vordringt und dort eine Permittivitätsänderung der organischen Matrix bewirkt. Dies erklärt die großen Abweichungen zwischen  $\Delta R/R_{0,\epsilon qcm}$  und den gemessenen Chemiresistor-Antworten. Die Verwendung des aus GISAXS-Daten erhaltenen Analytvolumens  $V_{\text{ana},\text{qis}}$  zur Berechnung der Permittivität der Analyt/DDT-Matrix ergab Chemiresistor-Antworten  $\Delta R/R_{0,\epsilon qcm}$ .



**Abb. 41**: Gemessene (schwarze Quadrate) und nach Gl. 3 und Gl. 5 berechnete Chemiresistor-Amplituden  $\Delta R/R_{0,\mathcal{E}qcm}$  und  $\Delta R/R_{0,\mathcal{E}gis}$  für Toluol, 4M2P und 1-Propanol in Abhängigkeit von der Dampfkonzentration. Zur Berechnung von  $\Delta R/R_{0,\mathcal{E}qcm}$  (blaue Quadrate) bzw.  $\Delta R/R_{0,\mathcal{E}gis}$  (rote Rauten/Quadrate) wurde das mittels GISAXS gemessene Quellen  $\Delta \delta$  (Abb. 36) und die volumengewichtete mittlere Permittivität der Analyt/Liganden-Matrix verwendet. Diese wurde entweder aus QCM- ( $\varepsilon_{sw,qcm}$ ) oder GISAXS-Daten ( $\varepsilon_{sw,gis}$ ) und unter Verwendung von  $\varepsilon_{DDT} = 2.6$  berechnet. Die Datenpunkte stellen Mittelwerte der drei verwendeten Sensoren dar. Die Datensätze der einzelnen Sensoren sind in Abb. A 18 (Anhang) gezeigt. Die durch die durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien dargestellten Kurven wurden unter Verwendung von Gl. 3 und Gl. 5 erstellt (Details sind im Anhang zu finden, Gl. A 20). Für 1-Propanol wurden die Datenpunkte  $\Delta R/R_{0,\mathcal{E}gis}$  aufgrund der stark streuenden Daten nicht angepasst. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

#### 5.2.6 Fazit

In dieser Studie wurde das Chemiresistor-Verhalten von Superkristallen aus DDT-stabilisierten Hierfür wurden simultan zum Widerstand **GNPs** untersucht. die durch die Lösungsmitteldämpfe bewirkten Änderungen der interpartikulären Abstände mittels in situ-GISAXS gemessen. Zudem wurde die Masse des in den GNP-Filmen sorbierten Analyten mikrogravimetrisch bestimmt. Auf Basis dieser Messungen wurde die Permittivität der mit Lösungsmitteln gequollenen Ligandenmatrix als die volumengewichtete mittlere Permittivität des Lösungsmittels und der DDT-Matrix abgeschätzt. Das Einsetzen der experimentell ermittelten Änderungen der interpartikulären Abstände und der Permittivität der Analyt/Liganden-Matrix in Gl. 3 und Gl. 5 liefert nur eine qualitative Beschreibung des Chemiresistor-Verhaltens. Für Toluol können die gemessenen und berechneten relativen Widerstandsänderungen miteinander in Übereinstimmung gebracht werden, wenn das mittels GISAXS gemessene Quellen um den Faktor 0.45 korrigiert wird. Diese Abweichung könnte darauf zurückzuführen sein, dass das Quellen in den für den Ladungstransport relevanten ersten Lagen oberhalb der Substratoberfläche durch die Immobilisierung am Substrat reduziert ist<sup>[63]</sup>, während die GISAXS-Signale vor allem aus dem quellbaren Volumen resultieren.

Für das polarere 4M2P stimmten die berechneten Chemiresistor-Antworten gut mit den gemessenen überein, wenn eine relative Permittivität von 2.6 für DDT eingesetzt wurde. Wurde stattdessen der Wert 2.0 eingesetzt, ergab das Chemiresistor-Modell nach Gl. 3 und Gl. 5 teilweise negative Antworten, welche stärker von den gemessenen Antworten abwichen (siehe Anhang). Bei der Berücksichtigung des bei den Messungen mit Toluol ermittelten Korrekturfaktors von 0.45 für das Quellen ergeben sich deutlich negative Antworten. Der Permittivitätseffekt würde in dem Fall somit überschätzt.

Für das protische 1-Propanol ergab das Chemiresistor-Modell negative Antworten, während die gemessenen im schwach positiven Bereich waren. Diese Abweichung von  $\Delta R/R_{0,\epsilon_{qcm}}$  wird darauf zurückgeführt, dass in den GISAXS-Messungen kaum ein Quellen beobachtet wurde. Es wird davon ausgegangen, dass sich nur ein geringer Anteil des abgeschiedenen 1-Propanols in der Ligandenmatrix löst. Der Großteil bildet einen Film auf der GNP-Filmoberfläche. Dadurch wird die Permittivität der Analyt/Liganden-Matrix überschätzt.

82

# 5.3 Chemiresistor- und Quellverhalten von 2D- und 3D-Assemblaten aus Oleylamin-stabilisierten Cobaltplatinnanopartikeln

Oleylamin-stabilisierte Cobaltplatinnanopartikel stellen für die Gassensorik ein sehr interessantes System dar. Zum einen können Lösungsmittel durch die langen Oleylketten sorbiert werden, zum anderen können Gasmoleküle an die katalytisch aktiven Metallkerne binden. Joseph et al.<sup>[27]</sup> zeigten, dass Filme aus Platinnanopartikeln Ammoniak und Kohlenmonoxid gegenüber hochsensitiv sind. Auffällig an den Signalen waren die langen Erholzeiten, welche für eine langsame Desorption der Analyten und somit für eine starke Adsorption an den Metallkernen sprechen. Unter Berücksichtigung der Adsorptionsenergien für die beiden Analyten an Platin wurde geschlussfolgert, dass diese Analytmoleküle bevorzugt an die Metalloberfläche und nicht an die 1,9-Nonandithiol-Linker binden. Der genaue Mechanismus der Signaltransduktion wurde bisher jedoch nicht aufgeklärt. Die Chemiresistor-Isothermen konnten allerdings gut mit einer Langmuir-Adsorption zweiter Ordnung angepasst werden, welches mit einer durch das Platin katalysierten Dissoziation der Analytmoleküle gedeutet wurde.

Flüchtige Thiole konnten mit Chemiresistoren aus Amin-stabilisierten Goldnanopartikeln detektiert werden, allerdings führte das Einwirken von Thiolen zu irreversiblen Änderungen der Sensorantwort.<sup>[45,115]</sup> Diese sind auf Austauschreaktionen der Liganden zurückzuführen. Aufgrund der starken Bindung zwischen Schwefel und Gold können die ursprünglichen Amin-Liganden durch die Thiole aus der Gasphase ersetzt werden. Platinnanopartikel weisen dagegen unterhalb einer gewissen Größe Aminen gegenüber eine stärkere Affinität auf als gegenüber Thiolen.<sup>[243]</sup> Mit Amin-stabilisierten Cobaltplatinnanopartikeln könnte demnach eine Detektion von Thiolen ohne das Auftreten von irreversiblen Materialänderungen möglich sein.

In der vorliegenden Studie wurde in einer ersten Messung das Ansprechverhalten von Assemblaten aus Oleylamin-stabilisierten Cobaltplatinnanopartikeln gegenüber 1-Butylamin getestet. Zudem wurden die Cobaltplatinnanopartikel-Assemblate mit vier Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität beaufschlagt, um die Selektivität des hier erstmalig verwendeten Liganden/Partikel-Systems zu untersuchen. Ein weiterer wichtiger Aspekt der Studie ist der Vergleich des Chemiresistor- und Quellverhaltens von Monolagen und 3D-Assemblaten aus Oleylamin-stabilisierten Cobaltplatinnanopartikeln. Dieser Teil zielt auf die Überprüfung des Sensormechanismus ab.

# 5.3.1 Strukturelle Charakterisierung

Für diese Studie wurden CoPt-Nanopartikel mit einer atomaren Zusammensetzung von 89 % Platin und 11 % Cobalt (ermittelt anhand der Vegardschen Regel<sup>[244]</sup> durch Mirjam Volkmann, Arbeitskreis PD Dr. Klinke, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, Röntgendiffraktogramm siehe Anhang, Abb. A 22) verwendet. Aufgrund der vielen Reinigungsschritte der Partikellösung wird davon ausgegangen, dass die in der Synthese verwendete Ölsäure durch das Oleylamin von der Partikeloberfläche verdrängt wird und Oleylamin somit den alleinigen Liganden darstellt. Die 2D-Assemblate, d.h. Monolagen aus CoPt-NPs wurden mittels der Langmuir-Blodgett-Methode präpariert. Ein repräsentatives TEM-Bild einer solchen Monolage aus CoPt-NPs ist in Abb. 42 a) gezeigt. Die Auswertung der TEM-Bilder ergab einen mittleren Durchmesser von  $(3.5 \pm 0.3)$  nm. Zur Herstellung der 3D-Assemblate wurde ein Aliquot einer CoPt-NP-Lösung auf ein Siliziumsubstrat aufgetropft (Abb. 42 b und c). Um elektrische Messungen zu ermöglichen wurden für die 2D- und 3D-Assemblate Siliziumsubstrate (500 nm Oxidschicht) mit interdigitierten Elektrodenstrukturen aus Gold (20 nm dick, siehe Experimentalteil) verwendet.



Abb. 42: a) Repräsentatives TEM-Bild einer Monolage aus CoPt-NPs und b) und c) SEM-Aufnahmen eines 3D-Assemblats hergestellt durch Auftropfen einer CoPt-NP-Lösung. Die Skalierungsbalken entsprechen 20 nm in a) und c) und 500 nm in b).

Zur Ermittlung der mittleren Abstände zwischen benachbarten Partikeln wurden GISAXS-Messungen durchgeführt. In Abb. 43 sind die mittels GISAXS gemessenen Streubilder der 2Dund 3D-Assemblate gezeigt, welche sich deutlich voneinander unterscheiden. Für die 2D-Assemblate ergibt sich ein streifenartiges Muster (*truncation rods*) entlang der  $q_y$ -Achse, während für die 3D-Assemblate ein ringförmiges Streumuster mit dem Mittelpunkt bei  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$  beobachtet wird. Die Streubilder wurden mithilfe der Software *Scatter*<sup>[189,190]</sup> analysiert. Die 3D-Assemblate wurden analog zu den 3D-Superkristallen aus GNPs ausgewertet. Hier wurde die ringförmige Streuung entlang eines Sektors radial integriert, welches die in Abb. 47 (Seite 90) gezeigten Intensitätsprofile ergab. Für die 2D-Assemblate wurde ein Intensitätsprofil entlang einer horizontalen Linie auf Höhe des Yoneda-Maximums erhalten (durch den roten Pfeil in Abb. 43 links angedeutet). Um aus den Streukurven die Abstände zwischen den Mittelpunkten benachbarter Partikel ( $D_{nn}$ ) zu erhalten, wurden diese mit berechneten Kurven angepasst. Für die 2D-Assemblate wurde ein hexagonales 2D-Gitter angenommen. Die 3D-Assemblate der CoPt-NPs zeigten im Unterschied zu den fcc-Superkristallen aus GNPs nur einen einzelnen Reflex, der deutlich breiter ist (Abb. 47 und Abb. 27). Dies weist darauf hin, dass die CoPt-NPs eine geringere Ordnung aufweisen, d.h. eine stärkere Abweichung der Partikelpositionen von den Gitterplätzen und kleinere kristalline Domänen. Dies geht auch aus dem Vergleich von SEM-Bildern beider Strukturen hervor (Abb. 42 und Abb. 26). Aufgrund der Unordnung der Partikel kann nicht auf einen Gittertyp geschlossen werden. Shevchenko et al.<sup>[186]</sup>, die gezielt geordnete Überstrukturen aus CoPt-NPs hergestellt haben, zeigten, dass diese eine fcc-Anordnung aufwiesen. Zur Berechnung der Streukurve wurde in der vorliegenden Studie deshalb eine gestörte fcc-Anordnung angenommen.

Aus den Streukurven wurden sowohl für die 2D- als auch die 3D-Assemblate mittlere Abstände zwischen benachbarten CoPt-NPs von 5.4 nm bestimmt.



**Abb. 43**: GISAXS-Streubilder einer Monolage aus CoPt-NPs (ML<sub>CoPt5</sub>, links) und eines 3D-Assemblats (3D<sub>CoPt5</sub>, rechts). Der rote Pfeil zeigt das Yoneda-Maximum an, entlang welchem das Intensitätsprofil entnommen wurde. Bei den 3D-Assemblaten wurde zur Erhaltung des Intensitätsprofils der Ring radial über einen Sektor integriert

# 5.3.2 Geometrisches Modell der 3D-Assemblate der CoPt-NPs

Unter Berücksichtigung der anhand von TEM bestimmten Partikelgrößen von 3.5 nm ergeben sich interpartikuläre Abstände von 1.9 nm. Der gleiche Wert für interpartikuläre Abstände wurde auch für Oleylamin (ODA)-stabilisierte Goldnanopartikel gemessen<sup>[245]</sup>. Ähnliche Abstände wurden auch für die DDT-stabilisierten GNP-Superkristalle erhalten (Tab. 1 und

Tab. 3), obwohl die Dodecylkette sechs C-Atome weniger aufweist als die Oleylkette. Dies wird auf die *cis*-Geometrie der 9-Octadecen-Kette zurückgeführt. Für ODA-stabilisierte Goldnanopartikel wurde unter der Annahme, dass Amine sich auf Goldoberflächen ähnlich ausrichten wie Thiole, eine Länge von 1.6 nm für eine Projektion des Oleylaminmoleküls entlang der Flächennormalen berechnet<sup>[245]</sup>.

Für Oleylamin, welches mit Au(I)-Ionen versetzt wurde, wurden mittels XRD intermolekulare Abstände von ~ 1.7 nm gemessen (bei Raumtemperatur)<sup>[246]</sup>. Es wurde ein Modell vorgestellt, nach dem Lamellen und inverse Mizellen gebildet werden, in denen sich außen die Aminogruppen anordnen und im Inneren die Ketten interdigitiert vorliegen. Eine Interdigitierung der an die CoPt-NPs gebundenen Oleylaminliganden ist ebenfalls denkbar. In Abb. 44 ist eine derartige Anordnung schematisch dargestellt. Der kleine Krümmungsradius könnte eine Interdigitierung von Liganden benachbarter Partikel begünstigen. Obwohl Oleylamin zur Ausbildung von Lamellen neigt, könnten die Liganden zwischen benachbarten Partikeln jedoch auch ungeordnet vorliegen. Auf planaren Platinoberflächen konnte keine Ausbildung von selbst-assemblierten Monolagen von Ölsäure und Oleylalkohol beobachtet werden.<sup>[247]</sup>



Abb. 44: Schematische Darstellung des 3D-Assemblats der CoPt-NPs. Die CoPt-NPs mit effektivem Radius  $r_{\text{eff}} = D/2 + \delta/2$  bilden eine ungeordnete Packung. Die Oleylamin-Liganden interdigitieren zwischen benachbarten Partikeln. In dem im Text und im Anhang vorgestellten Modell entspricht  $V_{\text{Schalen}}$  dem Volumenanteil, der aus den Ligandenschalen mit einer Dicke von  $\delta/2$  gebildet wird (rot und weißbläulich koloriert).  $V_{\text{Matrix}}$  setzt sich aus  $V_{\text{Schalen}}$  und dem restlichen nicht durch Kugeln (mit  $r_{\text{eff}}$ ) besetzten Volumen (gelb koloriert) zusammen. In dem Zwei-Zonen-Modell (Abschnitt 5.3.5) entsprechen die weißbläulich und gelb kolorierten Bereiche der Zone mit geringer Permittivität. Diese umfasst die hydrophoben Oleylketten und die Poren in der Matrix. Die rot eingezeichneten Ringe repräsentieren die an die Metallkerne gebundenen Aminogruppen. Diese bilden die Zone hoher Permittivität.

Zur Beschreibung der 3D-Assembate der CoPt-NPs wurde, ähnlich wie für die GNP-Superkristalle (Abschnitt 5.1.2), ein auf TEM und GISAXS-Daten basiertes geometrisches Modell angenommen. Nach diesem wird das 3D-Assemblat aus Kugeln mit dem effektiven Radius  $r_{\text{eff}} = r + \delta/2$  gebildet. Im Unterschied zu den fcc-Superkristallen der GNPs, für welche eine Raumausfüllung der Kugeln mit reff von 74 % angenommen wurde, deuten die SEM- und GISAXS-Daten bei den CoPt-NPs auf eine ungeordnete Packung hin. Die Raumausfüllung ungeordneter Systeme beträgt zwischen 56 % (random loose packing, RLP) und 64 % (random close packing, RCP)<sup>[248,249]</sup>. Bezogen auf das Gesamtvolumen der Struktur  $V_s$  ergeben sich für den von Metallkernen nicht besetzten Raum (gelb und weißbläulich kolorierte Bereiche in Abb. 44) Volumenanteile  $V_{\text{Matrix}}$  von 0.80 für die GNP-Superkristalle und entsprechend der RCP- bzw. RLP-Modelle 0.82-0.84 für die CoPt-NP-Assemblate. Details zu den Berechnungen finden sich im Anhang. Hierbei macht der aus Liganden bestehende Teil der Kugeln mit  $r_{\rm eff}$ , d.h. die Ligandenschalen mit einer Dicke von  $\delta/2$ , einen Volumenanteil  $V_{\text{Schalen}}$  (weißbläulich koloriert in Abb. 44) von 0.54 für die GNPs und 0.46-0.41 für die CoPt-NPs aus. Den Liganden, die sich über  $\delta/2$  hinaus erstrecken, stehen unbesetzte Volumenanteile (gelb koloriert in Abb. 44) von 0.26 für die GNPs und 0.36-0.44 für die CoPt-NPs zur Verfügung. Das Verhältnis des freien Volumens zum Volumen der Schalen der Kugeln mit reff ist für die GNP-Superkristalle 48 % und für das CoPt-NP-Assemblat 78-109 %. Wie in Abschnitt 5.1 gezeigt wurde, ist nach diesem Modell für die GNP4nm-Superkristalle das von GNPs unbesetzte Volumen vollständig mit DDT gefüllt. Mit PALS-Messungen wurde bestätigt, dass die Packungsdichte der Liganden etwas geringer als die von kristallinem Dodecan ist. In den CoPt-NP-Assemblaten steht den an die Partikel gebundenen Liganden relativ zu dem von den Schalen eingenommenen Volumen nach diesem Modell ein deutlich größeres Volumen zur Verfügung. Unter der Annahme, dass Oleylamin eine geordnete Monolage um die Partikel herum bildet, wobei Liganden von benachbarten Partikeln interdigitieren, würden die ODA-Liganden ähnlich weit ins freie Volumen hineinragen wie die DDT-Liganden. Dies könnte zu einer geringeren Packungsdichte der Ligandenmatrix außerhalb der Ligandenschalen der Kugeln mit  $r_{eff}$  in den CoPt-NP-Assemblaten im Vergleich zu den GNP-Superkristallen führen. Da die Kavitätengrößen der CoPt-NP-Assemblate nicht bekannt sind, wurde für die Berechnung der Dichte angenommen, dass das von Metallkernen nicht besetzte Volumen VMatrix vollständig mit Oleylamin gefüllt ist. Bei der Annahme, dass das Volumen außerhalb der Kugeln mit reff frei ist, ergibt sich lediglich eine Abweichung von 7 %. Die nachfolgenden Berechnungen beschränken sich zudem auf den oberen Grenzwert der Raumausfüllung für ungeordnete Packungen von 64 %. Die Abweichung der für die beiden Fälle, RCP und RLP, berechneten Dichten beträgt 10 %.

#### 5.3.3 Sorption von Lösungsmitteln in CoPt-NP-Assemblaten

Den Chemiresistor- und Quelleigenschaften liegen die Sorptionseigenschaften der CoPt-NP-Filme beim Beaufschlagen mit den verschiedenen Analyten zugrunde. Die Massenzunahme beim Beaufschlagen mit Lösungsmitteldämpfen wurde mithilfe von QCMs gemessen, auf welchen ein dünner Film der CoPt-NPs aufgetragen wurde (Abb. A 23). Dieser bewirkte eine Abnahme der Eigenfrequenz von ~ 3 bis ~ 4 kHz, welches einer Massenzunahme von ~ 3  $\mu$ g entspricht. Unter Verwendung der berechneten Dichte von 4.3 g/cm<sup>3</sup> wurde daraus eine Schichtdicke von ~ 20 nm (entsprechend ~ 4 Partikellagen) pro Seite erhalten. In Abb. 45 sind die Antworten (Frequenzverschiebungen) einer CoPt-NP-beschichteten QCM gegenüber den unterschiedlichen Analyten gezeigt. Die Transienten sind fast ideal rechteckig (t90: 4 bis ~ 30 s), welches für eine schnelle Sorption und Desorption beim Einleiten des Prüfgases bzw. Spülen spricht. In Abb. 46 sind die Sorptionsisothermen (relative Massenzunahme des mit Analytdämpfen beaufschlagten CoPt-NP-Films in Abhängigkeit der Konzentration) gezeigt. Ähnlich wie bei den DDT-stabilisierten GNPs nimmt die Masse des sorbierten Analyten bei einer gegebenen Dampfkonzentration in der Reihenfolge Toluol > 4M2P > 1-Propanol > Wasser ab. Für die daraus nach Gl. 6 ermittelten Verteilungskoeffizienten K (durch lineare Auftragung erhalten, siehe Abb. A 24) ist die Reihenfolge von 1-Propanol und Wasser aufgrund der deutlich geringeren Molekularmasse von Wasser vertauscht (Tab. 5). Die Sorption wird hier weitestgehend durch die Affinität des Analyten zu der hydrophoben Oleylkette bestimmt. Die Verteilungskoeffizienten der CoPt-NPs sind um den Faktor 2-3 höher als die der GNP-Superkristalle. Um die Fähigkeit der CoPt-NP-Assemblate Lösungsmittel bei einer gegebenen Dampfkonzentration aufzunehmen mit der der GNP-Superkristalle zu vergleichen, ist es sinnvoll das Verhältnis des Volumens des sorbierten Analyten zu dem der Ligandenmatrix zur Verfügung stehenden Volumen zu betrachten. Dieses ist für die CoPt-NPs um den Faktor 2-3 größer als für die GNP-Superkristalle. Diese deutlich stärker ausgeprägte Sorptionsfähigkeit kann mehrere Gründe haben. Zum einen kann die Affinität, vor allem für die polaren Analyten, durch die unterschiedliche chemische Beschaffenheit größer sein, sodass mehr Lösungsmittel gebunden wird. Zum anderen könnte die ODA-Matrix, wie oben diskutiert wurde, lockerer gepackt sein als die DDT-Matrix, welche wenige Einlagerungsmöglichkeiten für Analytmoleküle zur Verfügung stellt. Es liegt nahe, dass ein Eindringen der Lösungsmittel in die Ligandenmatrix mit einem Lösungsprozess der DDT-Liganden in dem Analyten einhergeht. Bei der loseren Ligandenpackung in den CoPt-NP-Filmen könnten die Oleylketten besser zugänglich sein und die Zwischenräume könnten größere Mengen Analyt aufnehmen. Diese Vermutung wird durch die rechteckige Form der Transienten unterstützt.



Abb. 45: QCM-Transienten der Probe  $QCM_{CoPt3}$ . Die Konzentrationen sind 50, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 7500, 10000 ppm. Die Zunahme der Konzentration wurde mit einem Farbverlauf von hell zu dunkel angedeutet.



Abb. 46: Sorptionsisothermen. Die Messpunkte stellen Mittelwerte der Messwerte zweier Proben dar.

**Tab. 5**: Relative Permittivität  $\alpha_r^{[44]}$  und der Verteilungskoeffizient *K* der Analyten in dem CoPt-NP-Assemblat (ermittelt aus den QCM-Daten und unter Verwendung einer Dichte von 4.3 g/cm<sup>3</sup> für das CoPt-NP-Assemblat, Details zur Berechnung sind im Anhang zu finden).

Analyt	<i>E</i> r	K
Toluol	2.4	3500
4M2P	13.11	2200
1-Propanol	20.8	1600
Wasser	80.1	1900

#### 5.3.4 Quellung der CoPt-NP-Assemblate unter Lösungsmitteldämpfen

Um die Widerstandsänderungen mit den Änderungen der interpartikulären Abstände korrelieren zu können, wurden GISAXS-Messungen unter Stickstoff und unter Analytdämpfen (10000 ppm) durchgeführt. Während die Einwirkung der Analytdämpfe die Streubilder der 2D-Assemblate gegenüber Stickstoff nicht änderte, trat mit Ausnahme von Wasserdampf eine deutliche Verschiebung in den Positionen der Streukurven der 3D-Assemblate zu kleineren *q*-Werten auf (Abb. 47). Durch das Anpassen der Streukurven unter Stickstoff und Lösungsmitteldämpfen mit berechneten Streukurven wurden die *D*nn und daraus die interpartikulären Abstände für beide Fälle erhalten. Das sich aus der Differenz ergebende Quellen nahm in der Reihenfolge 4M2P > 1-Propanol > Toluol > Wasser ab und betrug für die ersten drei Analyten zwischen 0.15 und 0.08 nm und für Wasser 0.03 nm (in Abb. 48 dargestellt). Die Änderungen der interpartikulären Abstände für die GNP-Superkristalle (siehe Abschnitt 5.2.3).



Abb. 47: Die aus den GISAXS-Streubildern erhaltenen Streukurven eines 3D-Assemblats aus CoPt-NPs ( $3D_{CoPt5}$ ) gemessen unter Stickstoff (dunkle Punkte) und bei 10000 ppm Lösungsmitteldampf (helle Punkte). Die durchgezogenen Linien stellen Streukurven dar, die unter der Annahme eines gestörten fcc-Modells berechnet wurden.

#### 5.3.5 Korrelation der Sorption und des Quellens

In Abb. 48 sind die mittels GISAXS gemessenen  $\Delta\delta$  und anhand der QCM-Messungen rückgerechneten  $\Delta \delta_{qcm}$  Änderungen der interpartikulären Abstände beim Einwirken von Analytdämpfen im Vergleich gezeigt. Der Berechnung von  $\Delta \delta_{qcm}$  liegt das in Abschnitt 5.3.2 beschriebene geometrische Modell zugrunde. Bei der Berechnung von  $\Delta \delta_{qcm}$  wird davon ausgegangen, dass die relative Zunahme des Gesamtvolumens der organischen Matrix durch das adsorbierte Lösungsmittel der relativen Volumenzunahme der Ligandenhülle (mit der Dicke  $\delta/2$ ) entspricht. Details zu der Berechnung von  $\Delta \delta_{qcm}$  finden sich im Anhang. Abb. 48 zeigt, dass  $\Delta \delta_{qcm}$  und  $\Delta \delta$  für die Analyten Wasser, 1-Propanol und 4M2P ähnlich sind (~ 20 % Abweichung), während  $\Delta \delta_{qcm}$  für Toluol um den Faktor 3 größer ist als  $\Delta \delta$ . Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass die polaren Lösungsmittel eher an die Aminogruppen und Toluol eher an die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten binden. Ähnlich wie von Snow et al.<sup>[28]</sup> vorgestellt, kann die Ligandenmatrix der CoPt-NP-Assemblate in einen Bereich hoher Permittivität und einen Bereich niedriger Permittivität eingeteilt werden (hier Zwei-Zonen-Modell genannt, Abb. 44). Während der Bereich niedriger Permittivität von den Oleylketten gebildet wird und somit einen Großteil des Volumens einnimmt (gelb und weißbläulich kolorierte Bereiche in Abb. 44), ist der Bereich hoher Permittivität auf die Aminogruppen im Inneren der Ligandenschalen beschränkt (rot markierter Ring in Abb. 44). Nach diesem Modell würde Toluol somit ein großes Volumen zur Verfügung stehen. Es könnte in der locker gepackten Matrix zu einem großen Anteil untergebracht werden, ohne eine Zunahme des Volumens der Ligandenmatrix zu bewirken, sodass der Film vergleichsweise wenig quillt. Für die polaren Analyten wird dagegen angenommen, dass diese durch die locker gepackte Ligandenmatrix bis an die Metalloberfläche vordringen und eine Hülle um die Aminogruppen im Schaleninneren bilden. Dadurch würden die interdigitierenden Liganden voneinander weggedrückt und die Partikel somit auseinandergeschoben. Für 4M2P, welches eine mittlere Permittivität aufweist, wird angenommen, dass es sowohl an die Aminogruppen als auch an die Kohlenwasserstoffketten binden kann, jedoch mit geringerer Affinität als die jeweiligen polaren und unpolaren Analyten. Das sorbierte Volumen der Analyten 1-Propanol, Wasser und 4M2P wird demnach nahezu vollständig bzw. zu großen Anteilen in ein Quellen des Films übersetzt.



**Abb. 48**: Die durch Analytdämpfe (10000 ppm) verursachte Quellung gemessen anhand von GISAXS (schwarz) und aus QCM-Daten berechnet (rot). Die Details zur Berechnung befinden sich im Anhang.

#### 5.3.6 Chemiresistor-Eigenschaften der CoPt-NP-Assemblate

Die Ladungstransporteigenschaften von CoPt-NP-Monolagen wurden in früheren Arbeiten eingehend untersucht<sup>[76,187,250,251]</sup>. Die Basislinienwiderstände der auf den Siliziumsubstraten mit Elektrodenstrukturen (Gold, nominelle Dicke: 20 nm, Fingerbreite: 10  $\mu$ m, Abstand: 10  $\mu$ m, Überlappungsbereich: 1800  $\mu$ m) abgeschiedenen Monolagen bzw. der 3D-Assemblate betrugen zwischen 7-20 M $\Omega$  bzw. 0.2-5 M $\Omega$ . Die Monolagen zeichnen sich durch hohe Stabilitäten aus. Nach monatelanger Lagerung wurde keine Änderung der elektrischen Eigenschaften beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigten die 3D-Assemblate bereits nach 2 Tagen veränderte Widerstände und Chemiresistor-Antworten. Dies wird darauf zurückgeführt, dass bei den 2D-Assemblaten in einem zusätzlichen Aufarbeitungsschritt Oleylamin zugegeben wird (mit anschließendem Waschschritt), welches die Herstellung einer homogenen Monolage erleichtert. Dieser Schritt wurde für die 3D-Assemblate weggelassen, da der überschüssige Ligand in den 3D-Assemblaten leicht zu sehr hohen Widerständen führte, sodass eine Messung nicht möglich war. Die hohe Stabilität der 2D-Assemblate weist allerdings darauf hin, dass durch ein Variieren der Ligandenkonzentration die Stabilität der 3D-Assemblate optimiert werden kann.

Um auszuschließen, dass dieser für die Herstellung der Monolagen zusätzlich durchgeführte Aufarbeitungsschritt ein unterschiedliches Chemiresistor-Verhalten (ähnlich wie in Abschnitt A.3 im Anhang beschrieben) der 2D- und 3D-Assemblate bewirkt, wurde für eine Monolage dieser letzte Schritt weggelassen, d.h. diese Monolage wurde mit derselben CoPt-NP-Lösung hergestellt wie das 3D-Assemblat. Die aus dieser Lösung hergestellten 2D- und 3D-Assemblate

zeigten jeweils das gleiche Chemiresistor-Verhalten wie die anderen 2D- und 3D-Assemblate. Variationen der Bedeckungsdichte mit Oleylamin haben demnach erwartungsgemäß keine signifikanten Auswirkungen auf die Chemiresistor-Antworten.

In Abb. 49 a) sind repräsentative Chemiresistor-Antworten einer CoPt-NP-Monolage gezeigt. Für alle fünf untersuchten auf Monolagen basierenden Sensoren wurden negative Antworten bei dem Beaufschlagen mit Toluoldämpfen (von -1.5 bis -2.8 % bei 10000 ppm) beobachtet. Für 4M2P wurden zum Teil negative Antworten (bis -2.5 %) gemessen. Zum Teil zeigten die Transienten zunächst eine Abnahme des Widerstands beim Beaufschlagen mit 4M2P-Dämpfen (bis -0.5 %) und anschließend einen Anstieg des Widerstands, sodass  $\Delta R/R_0$  unter der Einwirkung von 4M2P-Dampf wieder positiv wurde (bis 1.5 %, siehe Abb. A 25 im Anhang). Ein ähnliches Verhalten wurde auch für Wasserdampf beobachtet, wobei die Signale hier tendenziell schwächer waren (von ~ -0.3 bis ~ 1.3 %). Bei Wasserdampf trat ab einer bestimmten Konzentration sogar eine komplette Umkehr der Signalrichtung von negativ zu positiv auf (siehe Abb. 49 a). Für 1-Propanol waren die Signale mit Ausnahme von einer Probe, bei der bei höheren Konzentrationen ein Übergang von negativ zu positiv auftrat, positiv mit Amplituden bis zu 7 %.

Im Gegensatz zu den 2D-Assemblaten sind die Signale der 3D-Assemblate (Abb. 49 b) für alle vier Analyten und sämtliche Konzentrationen ausnahmslos positiv (*t*<sub>90</sub>: 5 bis ~ 40 s) und um eine Größenordnung stärker mit Amplituden von ~ 10 bis ~ 70 % bei Analytkonzentrationen von 10000 ppm. Positive Sensorantworten werden üblicherweise für Filme aus Ligandenstabilisierten Metallnanopartikeln beobachtet. In der Literatur wurde nur vereinzelt über negative Signale berichtet.<sup>[28,30,33,41,44,62]</sup> Zum Beispiel wurden von Joseph et al.<sup>[63]</sup> für sehr dünne inselartige Filme aus Dithiol-vernetzten GNPs negative und für dickere Schichten desselben Materials positive Signale erhalten (Abb. 3). Dieses Verhalten wurde u.a. damit erklärt, dass sehr dünne Filme durch die Immobilisierung am Substrat nicht quellbar sind, sodass der Permittivitätseffekt den dominierenden Sensormechanismus darstellt.

Die GISAXS-Messungen (siehe oben) in dieser Studie bestätigen die Annahme, dass die negativen Signale der 2D-Assemblate aus CoPt-NPs auf ein Unterbinden bzw. Begrenzen des Quellens durch die Immobilisierung der Partikel am Substrat zurückzuführen sind, während die im Volumen ungehindert quellbaren 3D-Assemblate hingegen positive Signale zeigen. Diese Ergebnisse unterstützen auch die Interpretation der Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Antworten der GNP-Superkristalle gegenüber Toluol (Abschnitt 5.2.6). Die unteren Lagen, welche für den Ladungstransport besonders relevant sind, quellen nur

geringfügig, sodass die gemessenen Antworten geringer sind als die berechneten, in die die mittlere Quellung der gesamten Struktur bzw. der oberen Teile dieser eingeht.

Die Signalhöhen der 3D-Assemblate nehmen in der Reihenfolge 1-Propanol > 4M2P > Toluol > Wasser ab. Wie der Vergleich der über die verschiedenen Sensoren gemittelten Chemiresistor-Isothermen der 3D-Assemblate (Abb. 50 b) mit denen der 2D-Assemblate (Abb. 50 a) zeigt, unterscheiden sich die Selektivitäten deutlich voneinander. Für die 2D-Assemblate nimmt die Signalhöhe in der Reihenfolge 1-Propanol > Wasser > 4M2P > Toluol ab.

Das Selektivitätsmuster der 3D-Assemblate unterscheidet sich zudem deutlich von dem der Superkristalle aus DDT-stabilisierten GNPs, bei welchem die Sensitivität in der Reihenfolge Toluol > 4M2P > 1-Propanol > Wasser abnimmt. Oleylamin-stabilisierte CoPt-NPs zeigen somit eine höhere Affinität gegenüber polaren Lösungsmitteln als DDT-stabilisierte GNPs. Während sich eine Vielzahl von Publikationen mit der Steuerung der Selektivität durch die Verwendung unterschiedlicher *exo*-funktionalisierter Liganden befasst, zeigen die vorliegenden Ergebnisse, dass die Selektivität auch über die Kopfgruppen der Liganden kontrollierbar ist.



**Abb. 49**: Repräsentative Chemiresistor-Transienten **a**) einer Monolage aus CoPt-NPs ( $ML_{CoPt3}$ 2) und **b**) eines 3D-Assemblats aus CoPt-NPs ( $3D_{CoPt4}$ 1). Die Konzentrationen in a) sind 50, 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 7500, 10000 ppm. In b) wurden die Signale bei Konzentrationen von 100 bis 400 ppm nicht dargestellt. Die Zunahme der Konzentration wurde mit einem Farbverlauf von hell zu dunkel angedeutet.



Abb. 50: Chemiresistor-Isothermen a) von Monolagen aus CoPt-NPs (über fünf verschiedene Sensoren gemittelt) und b) von 3D-Assemblaten aus CoPt-NPs (gemittelt über vier Sensoren).

Um die Empfindlichkeit der CoPt-NPs gegenüber Aminen zu testen, wurde in einer ersten Messung eine Monolage aus CoPt-NPs mit 1-Butylamindämpfen beaufschlagt. Die Transienten sind in Abb. 51 gezeigt. Ähnlich den Signalverläufen, welche zum Teil für Monolagen beim Beaufschlagen mit 4M2P- und Wasserdampf beobachtet wurden (Abb. A 25), nahm hier ab Konzentrationen von 100 ppm der Widerstand zunächst rapide ab und anschließend langsam wieder zu. Beim erneuten Einleiten des Nullgases ergab sich ein weiterer geringfügiger stufenartiger Anstieg. Im Vergleich zu den anderen Analyten (siehe z. B. Abb. A 25) war dieses Verhalten noch stärker ausgeprägt. Die Signal-Amplituden stiegen bei hohen Konzentrationen bis zu ~ 5 % an. Im Gegensatz zu den Messungen mit den anderen Analyten ergab sich hier allerdings keine kontinuierliche Zu- oder Abnahme der Signalhöhen, sondern eine Überlagerung der Signale in bestimmten Konzentrationsbereichen (200 bis 500 ppm und 2000) bis 5000 ppm). Die sehr starke Basisliniendrift kann auf irreversible oder sehr langsame Vorgänge hinweisen. In einer vorangegangenen Arbeit wurden die langsamen Sensorantworten von auf Platinnanopartikeln basierenden Chemiresistoren gegenüber Ammoniak auf eine starke Bindung des Adsorbens und Adsorptivs zurückgeführt<sup>[27]</sup>. Eine ähnliche Affinität ist auch für die hier verwendeten CoPt-NPs und 1-Butylamin denkbar, welches sich folglich innerhalb der gewählten Zeit für das Spülen mit Stickstoff nicht von der Pt-Oberfläche löst. Es können strukturelle Veränderungen infolge von Austauschreaktionen zwischen dem 1-Butylamin und Oleylamin auftreten.



**Abb. 51**: Chemiresistor-Transienten einer Monolage aus CoPt-NPs (ML<sub>CoPt1</sub>) für 1-Butylamin (Konzentrationen: 50 bis 5000 ppm, siehe Legende).

#### 5.3.7 Fazit

Für die 2D-Assemblate waren die Signale beim Beaufschlagen mit dem unpolaren Toluol reproduzierbar negativ, für 1-Propanol im Wesentlichen positiv und für 4M2P und Wasser negativ bzw. negativ mit Übergang in den positiven Bereich. Ein Quellen konnte für die 2D-Assemblate mittels GISAXS nicht beobachtet werden.

Die 3D-Assemblate aus CoPt-NPs zeigten gegenüber allen verwendeten Analyten ausnahmslos positive Chemiresistor-Antworten. Die GISAXS-Messungen bestätigten, dass für dieses Antwortverhalten ein Quellen der Filme verantwortlich ist. Allerdings wurden bei den Chemiresistor-, GISAXS- und QCM-Messungen jeweils andere Trends in den Sensitivitäten beobachtet.

Auf den ersten Blick widersprechen die Ergebnisse dem Quell-/Permittivitäts-Modell (Gl. 3 und Gl. 5). Das beobachtete Antwortverhalten kann jedoch mithilfe des oben vorgestellten Modells der Zonen hoher und niedriger Permittivität interpretiert werden. Nach diesem nimmt das Verhältnis der Menge des an der Metalloberfläche gebundenen Analyten zu der Menge des in den unpolaren Oleylketten sorbierten Analyten mit zunehmender Permittivität des Analyten zu. Nach diesem Modell wird Toluol vorwiegend in der Ligandenmatrix eingelagert, 1-Propanol und Wasser binden größtenteils an die Aminogruppen und 4M2P verteilt sich auf beide Zonen. Demnach würden 4M2P und Toluol durch das Einlagern zwischen die Ketten und in freie Kavitäten zu einer Erhöhung der Permittivität der Ligandenmatrix (Zone geringer Permittivität) führen. Der Ladungstransport zwischen benachbarten Partikeln würde dadurch erleichtert. Bei der Verwendung der polaren Analyten 1-Propanol und Wasser würde die Permittivität der Ligandenmatrix dagegen nahezu unverändert bleiben. Im Bereich der Aminogruppen wäre der Einfluss der polaren Analyten auf die ohnehin schon hohe Permittivität ebenfalls relativ gering. Für den Elektronentransport würde sich die dielektrische Umgebung folglich nur unwesentlich ändern. Der Permittivitätseffekt ist nach diesem Modell für die unpolaren Analyten 4M2P und Toluol somit stärker als für die polaren Analyten 1-Propanol und Wasser.

Die hohen Signal-Amplituden der 3D-Assemblate für 1-Propanol im Vergleich zu 4M2P und Toluol können unter Verwendung dieses Modells damit erklärt werden, dass im Gegensatz zu 4M2P und Toluol für 1-Propanol der Permittivitätseffekt dem Quellen nicht entgegenwirkt. Der Permittivitätseffekt könnte bei Toluol sogar dafür verantwortlich sein, dass die Signalhöhen für Toluol nur geringfügig über denen von Wasser liegen.

Bei den 2D-Assemblaten können die negativen Antworten gegenüber 4M2P und Toluol ebenfalls auf die Permittivitätserhöhung der Ligandenmatrix zurückgeführt werden. Die positiven Antworten für 1-Propanol und teilweise Wasser sind allerdings schwerlich mit einem Quelleffekt zu erklären, da erstens eine Quellung durch GISAXS nicht nachweisbar war und zweitens selbst bei der Annahme einer sehr geringfügigen, mit unserer Apparatur nicht erfassbaren Quellung diese bei den hohen Bedeckungsgraden des Substrats eine Komprimierung an anderer Stelle zur Folge hätte. Eine Quellung ist allerdings unter der Annahme vorstellbar, dass die gequollene Ligandenmatrix und der zwischen das Substrat und die Partikel eingelagerte Analyt einzelne Partikel eine Lage nach oben schieben.

Es könnte jedoch auch ein anderer Effekt der Permittivitätserhöhung entgegenwirken und zu positiven Antworten gegenüber 1-Propanol führen. Da angenommen wird, dass die polaren Analyten sich eher auf der Metalloberfläche bzw. an den darauf gebundenen Aminogruppen ablagern, könnten Solvatationseffekte, durch das Platin katalysierte Umwandlungen von 1-Propanol und Reaktionen der Reaktionsprodukte mit dem Amin sowie Austauschreaktionen die chemische Umgebung an den Metalloberflächen ändern. Dies könnte dafür verantwortlich sein, dass ein Tunneln der Elektronen erschwert ist und der Widerstand sich somit erhöht.

Bei 4M2P könnte dieser Effekt auch für den Übergang der Signale der 2D-Assemblate vom negativen in den positiven Bereich verantwortlich sein. Bei allen Messungen (siehe Beispiele in Abb. 49 a und Abb. A 25) sank der Widerstand zunächst beim Einleiten des 4M2P-Dampfs und nahm dann langsam wieder zu, in einigen Fällen sogar bis in den positiven Bereich. Dies könnte darauf hinweisen, dass 4M2P zunächst in den Oleylketten sorbiert wird und somit zu einer Erhöhung der Permittivität der Ligandenmatrix führt und anschließend zum Teil zu den

Aminogruppen im Schaleninneren diffundiert, sodass die Permittivität der Ligandenmatrix wieder abnimmt und der Oberflächeneffekt zunehmend zum Tragen kommt.

Der Oberflächeneffekt kann auch bei den Antworten der 3D-Assemblate dem Quellen und dem Permittivitätseffekt überlagert sein.

# 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Sensormechanismus von auf Liganden-stabilisierten Edelmetallnanopartikeln basierenden Chemiresistoren anhand von zwei unterschiedlichen Liganden/Partikel-Systemen untersucht.

In einer ersten Studie wurden die Kavitätengrößen in der Ligandenmatrix von Superkristallen aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln (~ 4 und ~ 5.5 nm im Durchmesser) mittels PALS gemessen. Diese deuteten darauf hin, dass die Oktaeder- und Tetraederlücken vollständig mit Ligand gefüllt sind. Die gemessenen Kavitäten waren mit ~ 0.6 bis ~ 0.7 nm etwas größer als die freien Volumina in festem Dodecan (~ 0.4 nm) und im Größenbereich kleiner Moleküle. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass beim Beaufschlagen der Superkristalle mit Lösungsmitteldämpfen den Analytmolekülen keine größeren Kavitäten zur Verfügung stehen, in die sie eingelagert werden können.

In der zweiten Studie wurden die Chemiresistor-Eigenschaften von Superkristallen aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln (~ 4 nm) mit ihrem Quellund Sorptionsverhalten korreliert. Hierzu wurden in einem in situ-Experiment die Chemiresistor-Antworten und Änderungen der interpartikulären Abstände mittels GISAXS simultan gemessen. Die Masse des sorbierten Analyten wurde mittels QCM-Messungen bestimmt. Die Sensitivität der Superkristalle gegenüber den verwendeten Analyten nahm entsprechend ihrer Affinität zur Dodecylkette für alle drei Messmethoden in der Reihenfolge Toluol >4M2P > 1-Propanol ab. Der Vergleich der mittels GISAXS gemessenen und aus QCM-Daten berechneten Änderungen der interpartikulären Abstände zeigte, dass das Volumen des sorbierten Toluols und 4M2Ps vollständig in ein Quellen übersetzt wird, während nur ein geringer Anteil des sorbierten 1-Propanols ein Quellen bewirkt. Dies weist daraufhin, dass sich das polare 1-Propanol als benetzender Film auf der Sensoroberfläche abscheidet.

Zur Berechnung der Chemiresistor-Antworten wurden die experimentell erhaltenen Daten in das gängige, auf dem thermisch aktivierten Ladungstransport basierende Chemiresistor-Modell eingesetzt. Der Vergleich mit den gemessenen Antworten ergab, dass das Chemiresistor-Modell das Sensorverhalten gegenüber den Analyten nur qualitativ beschreiben kann. Für Toluol und 4M2P stimmten die berechneten Antworten in der Größenordnung mit den gemessenen überein und für 1-Propanol wurde die umgekehrte Signalrichtung vorhergesagt.

In einer dritten Studie wurde das Chemiresistor- und Quellverhalten von Monolagen und 3D-Assemblaten aus Oleylamin-stabilisierten Cobaltplatinnanopartikeln (3.5 nm im Durchmesser) miteinander verglichen. Zusätzlich wurde das Sorptionsverhalten von 3D-Assemblaten untersucht. In Übereinstimmung mit dem Chemiresistor-Modell zeigten die 3D-Assemblate gegenüber allen Analyten positive Antworten (~ 10 bis ~ 70 %) und ein deutliches Quellen, während für die Monolagen negative bis schwach positive Antworten und keine Änderungen der interpartikulären Abstände beobachtet wurden. Die mittels GISAXS gemessenen und aus QCM-Daten berechneten Änderungen der interpartikulären Abstände der 3D-Assemblate stimmten für 4M2P, 1-Propanol und Wasser gut miteinander überein, während nur ein Drittel des sorbierten Toluols ein Quellen induzierte. Dieses Verhalten wurde mithilfe eines Zwei-Zonen-Modells interpretiert: während Toluol vorwiegend in der hydrophoben ODA-Matrix eingelagert wird, binden die anderen Analyten mit zunehmender Permittivität eher an die Aminogruppen im Schaleninneren. Wie ein auf TEM-, SEM- und GISAXS-Daten basierendes geometrisches Modell für die 3D-Assemblate der CoPt-NPs vorhersagte, ist die ODA-Matrix weniger dicht gepackt als die DDT-Matrix in den GNP-Superkristallen. Diese Kavitäten könnten dem Toluol Einlagerungsmöglichkeiten zur Verfügung stellen und die Quellbarkeit herabsetzen. Die Einlagerung der polareren Analyten ins dichter gepackte Schaleninnere der CoPt-NPs kann dagegen zum Quellen führen.

Die chemiresistive Selektivität der 3D-Assemblate aus CoPt-NPs gegenüber den Analyten war nicht mit dem Quellen korreliert. Des Weiteren waren die Antworten der Monolagen gegenüber Toluol und 4M2P überwiegend negativ, während die Antworten gegenüber 1-Propanol und teilweise Wasser positiv waren. Diese Beobachtungen widersprechen auf den ersten Blick dem Chemiresistor-Modell, können jedoch unter Zuhilfenahme des Zwei-Zonen-Modells erklärt werden. Demnach führen die in der ODA-Matrix der 3D-Assemblate eingelagerten Toluol- und 4M2P-Moleküle zu einer dem Quelleffekt entgegenwirkenden Permittivitätserhöhung, während 1-Propanol und Wasser im Bereich der polaren Aminogruppen die ohnehin schon hohe Permittivität nur geringfügig erhöhen. Für die positiven Antworten der nicht quellbaren Monolagen gegenüber 1-Propanol könnten Änderungen der chemischen Umgebung verantwortlich sein, welche aus Platin-katalysierten Reaktionen herrühren.

Die erstmalig in dieser Arbeit durchgeführte quantitative Überprüfung des Sensormechanismus, welche experimentelle Daten zum Quellen und zur Sorption berücksichtigt, bestätigt das Quellen und die Permittivitätsänderung als die wesentlichen Effekte des Sensormechanismus. Für ein tieferes Verständnis und eine genauere Vorhersage
der Chemiresistor-Eigenschaften legen die Ergebnisse eine detailliertere Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften des mit Analyten gequollenen organischen Materials als nächsten experimentellen Schritt nahe.

### 7 Summary

In this work the sensing mechanism of chemiresistors based on ligand stabilized noble metal nanoparticles was studied using two different ligand/particle systems.

In a first study the cavity sizes within the ligand matrix of superlattices of 1-dodecanethiol stabilized gold nanoparticles (~ 4 und ~ 5.5 nm in diameter) were measured using PALS. The measured cavity sizes (~ 0.6 to ~ 0.7 nm) were somewhat larger than the free volumes in solid dodecane (~ 0.4 nm) and in the range of small molecules. The results suggested, that the octahedral and tetrahedral sites were fully occupied by ligand molecules. Thus, by exposing the superlattices to analyte vapors there are no larger cavities available to trap significant amounts of the solvents.

In a second study the chemiresistor characteristics of superlattices composed of 1-dodecanethiol stabilized gold nanoparticles (~ 4 nm) were correlated with their sorption and swelling behavior. For this purpose, using an *in situ* experiment chemiresistive and GISAXS measurements were performed simultaneously. The mass uptake due to analyte sorption was recorded using QCMs. Corresponding to the affinity between the analytes and the hydrophobic dodecyl chain, for all three methods the sensitivity decreased in the order toluene > 4M2P > 1-propanol. The comparison between the GISAXS-measured swelling and the swelling derived from QCM data demonstrated, that the volume of sorbed toluene and 4M2P is translated quantitatively into a swelling, whereas only a fraction of sorbed 1-propanol caused swelling. This indicates that the polar 1-propanol is deposited mainly as a wetting film on the sensors' surface. For calculating the chemiresistive responses the experimentally obtained data was inserted into the commonly used chemiresistor model based on thermally activated charge transport. For toluene and 4M2P the calculated and measured responses were in the same order of magnitude and for 1-propanol negative responses were predicted. Thus, the results show, that the model can predict the chemiresistive responses only qualitatively.

In a third study the chemiresistive behavior and swelling of monolayers and 3D-assemblies composed of oleylamine stabilized CoPt nanoparticles (3.5 nm) were compared. Additionally, the sorption behavior of 3D-assemblies was studied. In accordance with the chemiresistor

model the 3D-assemblies showed positive responses (~ 10 to ~ 70%) and sizeable swelling to all analytes, whereas for the monolayers negative responses or weak positive responses with amplitudes of few percent and no swelling were observed. Swelling of the 3D-assemblies measured by GISAXS and derived from QCM data showed good agreement for 4M2P, 1-propanol and water, whereas only one third of the sorbed toluene molecules induced swelling. This observation was interpreted using a two-zone model. While toluene is mainly sorbed within the hydrophobic oleyl chains, with increasing polarity the other analytes rather bind to the amino groups. According to a structural model based on TEM, SEM and GISAXS data the ODA-matrix is less densely packed than the DDT-matrix of the GNP superlattices providing cavities, which by trapping significant amounts of solvent molecules, can reduce the swellability. However, the sorption in the more densely packed inner part of the ODA-shell induces swelling.

The chemiresistive selectivity of the 3D-assemblies is not correlated with the swelling. Further, the responses to toluene and 4M2P are mainly negative, whereas the responses to 1-propanol and partly water are positive. At first glance, these observations contradict the chemiresistor model. However, taking into account the two-zone model they can be explained in terms of the chemiresistor model as follows: the sorption of toluene and 4M2P in the loosely packed ODA-matrix of the 3D-assemblies leads to an increase in the permittivity, whereas the sorption of 1-propanol and water in the part of the shells containing the polar amino groups induces only a relatively small permittivity increase. The positive responses of the non-swellable monolayers to 1-propanol could result from platin catalyzed changes in the chemical environment of the CoPt-NPs.

In this work, for the first time, efforts have been made to quantitatively test the chemiresistor model by taking into account experimentally obtained data for analyte sorption and swelling. The results confirm the swelling and permittivity change to be the major effects of the sensing mechanism. As a next step toward a deeper understanding and more accurate predictions of the chemiresistor responses the results suggest to investigate the dielectric properties of the analyte swollen organic medium in more detail.

102

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] J. Langer, S. M. Novikov, L. M. Liz-Marzán, *Nanotechnology* **2015**, *26*, 322001.
- [2] S. K. Ghosh, T. Pal, Chem. Rev. 2007, 107, 4797–4862.
- [3] S. Chen, Z. Zhao, H. Liu, Annu. Rev. Phys. Chem. 2013, 64, 221–245.
- [4] A. Zabet-Khosousi, A.-A. Dhirani, *Chem. Rev.* 2008, 108, 4072–4124.
- [5] M. Gauvin, Y. Wan, I. Arfaoui, M.-P. Pileni, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 5005–5012.
- [6] J. He, P. Kanjanaboos, N. L. Frazer, A. Weis, X. Lin, H. M. Jaeger, 2010, 1449–1456.
- [7] H. Schlicke, E. W. Leib, A. Petrov, J. H. Schröder, T. Vossmeyer, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 4386–4395.
- [8] H. Schlicke, D. Battista, S. Kunze, C. J. Schröter, M. Eich, T. Vossmeyer, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 15123–15128.
- [9] H. Schlicke, C. J. Schröter, T. Vossmeyer, *Nanoscale* 2016, *8*, 15880–15887.
- [10] H. Schlicke, M. Rebber, S. Kunze, T. Vossmeyer, *Nanoscale* **2016**, *8*, 183–186.
- [11] M.-C. Daniel, D. Astruc, Chem. Rev. 2004, 104, 293–346.
- [12] L. Minati, A. Chiappini, F. Benetti, G. Speranza, D. Zonta, A. Piotrowska, M. Marciniak,
  A. Vaccari, M. Ferrari, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2015, 482, 431–437.
- [13] J. Zhou, G. Song, Y. Li, Y. Song, B. Chen, X. Zhang, T. Wang, Y. Fu, F. Li, *Langmuir* 2014, *30*, 13052–13057.
- [14] R. A. Potyrailo, M. Larsen, O. Riccobono, Angew. Chemie Int. Ed. 2013, 52, 10360– 10364.
- [15] M. C. Dalfovo, R. C. Salvarezza, F. J. Ibañez, Anal. Chem. 2012, 84, 4886–4892.
- [16] F.-Y. Chen, W.-C. Chang, R.-S. Jian, C.-J. Lu, Anal. Chem. 2014, 86, 5257–5264.
- [17] J. Herrmann, K.-H. Müller, T. Reda, G. R. Baxter, B. Raguse, G. J. J. B. de Groot, R. Chai, M. Roberts, L. Wieczorek, *Appl. Phys. Lett.* 2007, *91*, 183105.
- [18] T. Vossmeyer, C. Stolte, M. Ijeh, A. Kornowski, H. Weller, Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 1611–1616.
- [19] F. J. Ibañez, F. P. Zamborini, Small 2012, 8, 174–202.
- [20] A. W. Snow, F. K. Perkins, M. G. Ancona, J. T. Robinson, E. S. Snow, E. E. Foos, *IEEE Sens. J.* 2015, 15, 1301–1320.
- [21] A. D. Wilson, M. Baietto, Sensors 2009, 9, 5099–5148.
- [22] F. J. Ibañez, F. P. Zamborini, ACS Nano 2008, 2, 1543–1552.

- [23] M. E. Franke, T. J. Koplin, U. Simon, *Small* **2006**, *2*, 36–50.
- [24] H. Wohltjen, A. W. Snow, Anal. Chem. 1998, 70, 2856–2859.
- [25] F. J. Ibañez, F. P. Zamborini, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 622–633.
- [26] L. Wang, X. Shi, N. N. Kariuki, M. Schadt, G. R. Wang, Q. Rendeng, J. Choi, J. Luo, S. Lu, C.-J. Zhong, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 2161–2170.
- [27] Y. Joseph, B. Guse, A. Yasuda, T. Vossmeyer, Sens. Actuators, B 2004, 98, 188–195.
- [28] A. W. Snow, M. G. Ancona, D. Park, *Langmuir* 2012, 28, 15438–15443.
- [29] L. Wang, J. Luo, J. Yin, H. Zhang, J. Wu, X. Shi, E. Crew, Z. Xu, Q. Rendeng, S. Lu, et al., *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 907–915.
- [30] L. Han, D. R. Daniel, M. M. Maye, C.-J. Zhong, Anal. Chem. 2001, 73, 4441–4449.
- [31] N. Olichwer, E. W. Leib, A. H. Halfar, A. Petrov, T. Vossmeyer, ACS Appl. Mater. Interfaces 2012, 4, 6151–6161.
- [32] E. Dovgolevsky, U. Tisch, H. Haick, Small 2009, 5, 1158–1161.
- [33] E. García-Berríos, T. Gao, M. D. Woodka, S. Maldonado, B. S. Brunschwig, M. W. Ellsworth, N. S. Lewis, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 21914–21920.
- [34] Y. Joseph, I. Besnard, M. Rosenberger, B. Guse, H.-G. Nothofer, J. M. Wessels, U. Wild,A. Knop-Gericke, D. Su, R. Schlögl, et al., *J. Phys. Chem. B* 2003, *107*, 7406–7413.
- [35] A. W. Snow, M. G. Ancona, *IEEE Sens. J.* 2014, 14, 3330–3336.
- [36] J. Bryant-Genevier, K. Scholten, S. K. Kim, E. T. Zellers, *Sens. Actuators, B* 2014, 202, 167–176.
- [37] M. Segev-Bar, A. Landman, M. Nir-Shapira, G. Shuster, H. Haick, ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 5531–5541.
- [38] C.-L. Li, Y.-F. Chen, M.-H. Liu, C.-J. Lu, Sens. Actuators, B 2012, 169, 349–359.
- [39] J. Im, S. K. Sengupta, M. F. Baruch, C. D. Granz, S. Ammu, S. K. Manohar, J. E. Whitten, Sens. Actuators, B 2011, 156, 715–722.
- [40] E. García-Berríos, T. Gao, J. C. Theriot, M. D. Woodka, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 6208–6217.
- [41] H.-L. Zhang, S. D. Evans, J. R. Henderson, R. E. Miles, T.-H. Shen, *Nanotechnology* 2002, *13*, 439–444.
- [42] L. J. Hubble, E. Chow, J. S. Cooper, M. Webster, K.-H. Müller, L. Wieczorek, B. Raguse, *Lab Chip* 2012, 12, 3040–3048.
- [43] S. Shan, W. Zhao, J. Luo, J. Yin, J. C. Switzer, P. Joseph, S. Lu, M. Poliks, C.-J. Zhong, J. Mater. Chem. C 2014, 2, 1893–1903.

- [44] Y. Joseph, A. Peic, X. Chen, J. Michl, T. Vossmeyer, A. Yasuda, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 12855–12859.
- [45] S. M. Briglin, T. Gao, N. S. Lewis, *Langmuir* **2004**, *20*, 299–305.
- [46] J. Lee, S. Mubeen, C. M. Hangarter, A. Mulchandani, W. Chen, N. V. Myung, *Electroanalysis* 2011, 23, 2623–2628.
- [47] N. Krasteva, Y. Fogel, R. E. Bauer, K. Müllen, Y. Joseph, N. Matsuzawa, A. Yasuda, T. Vossmeyer, Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 881–888.
- Y. Joseph, N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, M. Rosenberger, U. Wild, A. Knop-Gericke,
  R. Schlögl, R. Krustev, A. Yasuda, et al., *Faraday Discuss.* 2004, *125*, 77–97.
- [49] J. S. Cooper, H. Kiiveri, L. J. Hubble, E. Chow, M. S. Webster, K.-H. Müller, A. Sosa-Pintos, A. Bendavid, B. Raguse, L. Wieczorek, *Analyst* 2015, 140, 3233–3238.
- [50] K. Scholten, L. K. Wright, E. T. Zellers, *IEEE Sens. J.* 2013, 13, 2146–2154.
- [51] F. I. Bohrer, E. Covington, Ç. Kurdak, E. T. Zellers, Anal. Chem. 2011, 83, 3687–3695.
- [52] X. Mu, E. Covington, D. Rairigh, C. Kurdak, E. Zellers, A. J. Mason, *IEEE Sens. J.* 2012, 12, 2444–2452.
- [53] S. K. Kim, D. R. Burris, H. Chang, J. Bryant-Genevier, E. T. Zellers, *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 6065–6072.
- [54] L. K. Wright, E. T. Zellers, *Analyst* **2013**, *138*, 6860–6868.
- [55] J. S. Cooper, B. Raguse, E. Chow, L. Hubble, K.-H. Müller, L. Wieczorek, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 3788–3795.
- [56] Q. Zhong, W. H. Steinecker, E. T. Zellers, Analyst 2009, 134, 283–293.
- [57] L. J. Hubble, J. S. Cooper, A. Sosa-Pintos, H. Kiiveri, E. Chow, M. S. Webster, L. Wieczorek, B. Raguse, ACS Comb. Sci. 2015, 17, 120–129.
- [58] R. Vishinkin, H. Haick, Small 2015, 11, 6142–6164.
- [59] J. Luo, J. Luo, L. Wang, X. Shi, J. Yin, E. Crew, S. Lu, L. M. Lesperance, C.-J. Zhong, Sens. Actuators, B 2012, 161, 845–854.
- [60] A. Bikov, Z. Lázár, I. Horvath, J. Breath Res. 2015, 9, 34001.
- [61] W. H. Steinecker, M. P. Rowe, E. T. Zellers, Anal. Chem. 2007, 79, 4977–4986.
- [62] J. Im, A. Chandekar, J. E. Whitten, *Langmuir* **2009**, *25*, 4288–4292.
- [63] Y. Joseph, B. Guse, T. Vossmeyer, A. Yasuda, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 12507– 12514.
- [64] M. Segev-Bar, G. Shuster, H. Haick, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 15361–15368.
- [65] E. Chow, B. Raguse, K. H. Müller, L. Wieczorek, A. Bendavid, J. S. Cooper, L. J.

Hubble, M. S. Webster, *Electroanalysis* 2013, 25, 2313–2320.

- [66] U. Landman, W. D. Luedtke, *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 1–22.
- [67] J. He, X.-M. Lin, H. Chan, L. Vuković, P. Král, H. M. Jaeger, *Nano Lett.* 2011, *11*, 2430–2435.
- [68] N. Krasteva, R. Krustev, A. Yasuda, T. Vossmeyer, *Langmuir* **2003**, *19*, 7754–7760.
- [69] C. Kunstmann-Olsen, D. Belić, D. F. Bradley, M. P. Grzelczak, M. Brust, *Chem. Mater.* 2016, 28, 2970–2980.
- [70] Y. Wan, N. Goubet, P.-A. Albouy, N. Schaeffer, M.-P. Pileni, *Langmuir* 2013, 29, 13576–13581.
- [71] M. C. Dalfovo, L. J. Giovanetti, J. M. Ramallo-López, R. C. Salvarezza, F. G. Requejo,
  F. J. Ibañez, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 5098–5106.
- [72] L. Digianantonio, M. Gauvin, T. Alnasser, D. Babonneau, B. Viallet, J. Grisolia, G. Viau,
  A. Coati, Y. Garreau, L. Ressier, *J. Phys. Chem. C* 2016, *120*, 5848–5854.
- [73] P. Siffalovic, L. Chitu, K. Vegso, E. Majkova, M. Jergel, M. Weis, S. Luby, I. Capek, J. Keckes, G. A. Maier, et al., *Nanotechnology* 2010, 21, 385702.
- [74] N. Decorde, N. M. Sangeetha, B. Viallet, G. Viau, J. Grisolia, A. Coati, A. Vlad, Y. Garreau, L. Ressier, *Nanoscale* 2014, 6, 15107–15116.
- [75] K. Vegso, M. Jergel, P. Siffalovic, M. Kotlar, Y. Halahovets, M. Hodas, M. Pelletta, E. Majkova, *Sens. Actuators, A* 2016, 241, 87–95.
- [76] H. Lehmann, S. Willing, S. Möller, M. Volkmann, C. Klinke, *Nanoscale* 2016, 8, 14384– 14392.
- [77] M. R. M. Hosseini, H. Jamalabadi, M. Najafi, *Measurement* **2013**, *46*, 3328–3332.
- [78] E. Dovgolevsky, G. Konvalina, U. Tisch, H. Haick, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 14042– 14049.
- [79] A. Singh, A. Kumar, A. Kumar, S. Samanta, N. Joshi, V. Balouria, A. K. Debnath, R. Prasad, Z. Salmi, M. M. Chehimi, et al., *Appl. Phys. Lett.* 2013, *102*, 132107.
- [80] S. Davies, P. Spanel, D. Smith, *Kidney Int.* 1997, 52, 223–228.
- [81] M. L. Simenhoff, J. F. Burke, J. J. Saukkonen, A. T. Ordinario, R. Doty, S. Dunn, N. Engl. J. Med. 1977, 297, 132–135.
- [82] M. Mori, Y. Itagaki, Y. Sadaoka, S. Nakagawa, M. Kida, T. Kojima, *Sens. Actuators, B* 2014, 191, 351–355.
- [83] G. Toshio, Portable Type Colon Cancer Risk Measuring Instrument, 2015, JP2014160049.

- [84] N. Saini, P. Ajwani, K. Kaur, A. Kumar, J. Bioeng. Biomed. Sci. 2012, 2, 1–7.
- [85] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie, Adv. Phys. 1975, 24, 407–461.
- [86] W. P. Wuelfing, S. J. Green, J. J. Pietron, D. E. Cliffel, R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc.
  2000, 122, 11465–11472.
- [87] R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C. Chen, C.-D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 12537–12548.
- [88] J. M. Wessels, H.-G. Nothofer, W. E. Ford, F. von Wrochem, F. Scholz, T. Vossmeyer,
  A. Schroedter, H. Weller, A. Yasuda, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 3349–3356.
- [89] G. R. Wang, L. Wang, Q. Rendeng, J. Wang, J. Luo, C.-J. Zhong, J. Mater. Chem. 2007, 17, 457–462.
- [90] M. Brust, D. Bethell, C. J. Kiely, D. J. Schiffrin, *Langmuir* **1998**, *14*, 5425–5429.
- [91] M. Brust, D. J. Schiffrin, D. Bethell, C. J. Kiely, Adv. Mater. 1995, 7, 795–797.
- [92] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* 2010, 110, 389–458.
- [93] C. A. Neugebauer, M. B. Webb, J. Appl. Phys. 1962, 33, 74–82.
- [94] G. Schmid, J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1998, 1077–1082.
- [95] W. P. Wuelfing, R. W. Murray, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 3139–3145.
- [96] M. Brust, C. J. Kiely, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2002, 202, 175–186.
- [97] A. Zabet-Khosousi, P.-E. Trudeau, Y. Suganuma, A.-A. Dhirani, B. Statt, *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96, 156403.
- [98] R. L. McCreery, Chem. Mater. 2004, 16, 4477–4496.
- [99] N. J. Tao, Nat. Nanotechnol. 2006, 1, 173–181.
- [100] D. J. Wold, R. Haag, M. A. Rampi, C. D. Frisbie, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 2813– 2816.
- [101] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore,
  D. Gust, L. A. Nagahara, S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B* 2002, *106*, 8609–8614.
- [102] V. B. Engelkes, J. M. Beebe, C. D. Frisbie, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 14287–14296.
- [103] V. Torma, O. Vidoni, U. Simon, G. Schmid, Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 2003, 1121– 1127.
- [104] K. C. Beverly, J. L. Sample, J. F. Sampaio, F. Remacle, J. R. Heath, R. D. Levine, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2002, 99, 6456–6459.
- [105] K. C. Beverly, J. F. Sampaio, J. R. Heath, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 2131–2135.

- [106] R. C. Doty, H. Yu, C. K. Shih, B. A. Korgel, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 8291-8296.
- [107] F. Remacle, R. D. Levine, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4084-4091.
- [108] C. R. Kagan, C. B. Murray, Nat. Nanotechnol. 2015, 10, 1013–1026.
- [109] K.-H. Müller, E. Chow, L. Wieczorek, B. Raguse, J. S. Cooper, L. J. Hubble, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 18208–18216.
- [110] J. W. Grate, D. A. Nelson, R. Skaggs, Anal. Chem. 2003, 75, 1868–1879.
- [111] M. Kimura, M. Yokokawa, S. Sato, T. Fukawa, T. Mihara, *Chem. Lett.* 2011, 40, 1402–1404.
- [112] H. C. McCaig, E. Myers, N. S. Lewis, M. L. Roukes, Nano Lett. 2014, 14, 3728-3732.
- [113] M. H. Klopffer, B. Flaconnèche, Oil Gas Sci. Technol. 2001, 56, 223–244.
- [114] T. Vossmeyer, Y. Joseph, I. Besnard, O. Harnack, N. Krasteva, B. Guse, H.-G. Nothofer,A. Yasuda, in *Proc. SPIE* (Eds.: G. V. Hartland, X.-Y. Zhu), 2004, p. 202.
- [115] F. J. Ibañez, U. Gowrishetty, M. M. Crain, K. M. Walsh, F. P. Zamborini, *Anal. Chem.* 2006, 78, 753–761.
- [116] M. A. Boles, M. Engel, D. V. Talapin, Chem. Rev. 2016, 116, 11220-11289.
- [117] L. Xu, W. Ma, L. Wang, C. Xu, H. Kuang, N. A. Kotov, Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 3114–3126.
- [118] D. Vanmaekelbergh, Nano Today 2011, 6, 419–437.
- [119] S. A. Claridge, A. W. Castleman, S. N. Khanna, C. B. Murray, A. Sen, P. S. Weiss, ACS Nano 2009, 3, 244–255.
- [120] O. D. Velev, S. Gupta, Adv. Mater. 2009, 21, 1897–1905.
- [121] L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 7312–7326.
- [122] J. Gong, G. Li, Z. Tang, Nano Today 2012, 7, 564–585.
- [123] M. P. Pileni, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 3358-3371.
- [124] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, Annu. Rev. Mater. Sci. 2000, 30, 545-610.
- [125] P. Schapotschnikow, T. J. H. Vlugt, J. Chem. Phys. 2009, 131, 124705.
- [126] P. Schapotschnikow, R. Pool, T. J. H. Vlugt, Nano Lett. 2008, 8, 2930–2934.
- [127] K. Bian, J. J. Choi, A. Kaushik, P. Clancy, D.-M. Smilgies, T. Hanrath, ACS Nano 2011, 5, 2815–2823.
- [128] C.-W. Liao, Y.-S. Lin, K. Chanda, Y.-F. Song, M. H. Huang, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 2684–2693.
- [129] A. P. Kaushik, P. Clancy, J. Comput. Chem. 2013, 34, 523-532.
- [130] B. Lee, P. Podsiadlo, S. Rupich, D. V Talapin, T. Rajh, E. V Shevchenko, J. Am. Chem.

Soc. 2009, 131, 16386–16388.

- [131] P. K. Ghorai, S. C. Glotzer, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 15857–15862.
- [132] S. J. Khan, F. Pierce, C. M. Sorensen, A. Chakrabarti, *Langmuir* **2009**, *25*, 13861–13868.
- [133] M. A. Boles, D. V Talapin, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 4494-4502.
- [134] A. Widmer-Cooper, P. Geissler, Nano Lett. 2014, 14, 57-65.
- [135] A. Widmer-Cooper, P. L. Geissler, ACS Nano 2016, 10, 1877–1887.
- [136] J. Liao, S. Blok, S. J. van der Molen, S. Diefenbach, A. W. Holleitner, C. Schönenberger,A. Vladyka, M. Calame, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 999–1014.
- [137] M. P. Pileni, Acc. Chem. Res. 2012, 45, 1965–1972.
- [138] X. Ye, J. Chen, B. T. Diroll, C. B. Murray, Nano Lett. 2013, 13, 1291–1297.
- [139] P. Podsiadlo, G. Krylova, B. Lee, K. Critchley, D. J. Gosztola, D. V. Talapin, P. D. Ashby, E. V. Shevchenko, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8953–8960.
- [140] Z. Nie, A. Petukhova, E. Kumacheva, Nat. Nanotechnol. 2010, 5, 15–25.
- [141] A. Malijevsk, J. Kolafa, Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [142] L. V. Woodcock, *Nature* **1997**, *385*, 141–143.
- [143] P. G. Bolhuis, D. Frenkel, S.-C. Mau, D. A. Huse, Nature 1997, 388, 235–236.
- [144] P. Ziherl, R. D. Kamien, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 10147–10158.
- [145] B. W. Goodfellow, B. A. Korgel, ACS Nano 2011, 5, 2419–2424.
- [146] R. L. Whetten, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, I. Vezmar, M. M. Alvarez, A. Wilkinson, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 397–406.
- [147] N. Goubet, J. Richardi, P.-A. Albouy, M.-P. Pileni, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 2693– 2704.
- [148] K. M. Salerno, A. E. Ismail, J. M. D. Lane, G. S. Grest, J. Chem. Phys. 2014, 140, 194904.
- [149] A. P. Kaushik, P. Clancy, J. Chem. Phys. 2012, 136, 114702.
- [150] R. Pool, P. Schapotschnikow, T. J. H. Vlugt, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 10201–10212.
- [151] T. Djebaili, J. Richardi, S. Abel, M. Marchi, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 17791–17800.
- [152] T. A. Ezquerra, M. C. Garcia-Gutierrez, A. Nogales, M. Gomez, Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [153] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos, J. Appl. Cryst. 1989, 22, 528– 532.

- [154] C. Revenant, F. Leroy, R. Lazzari, G. Renaud, C. Henry, Phys. Rev. B 2004, 69, 35411.
- [155] A. Frömsdorf, R. Čapek, S. V. Roth, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 15166–15171.
- [156] B. W. Goodfellow, M. R. Rasch, C. M. Hessel, R. N. Patel, D.-M. Smilgies, B. A. Korgel, *Nano Lett.* 2013, 13, 5710–5714.
- [157] T. Li, A. J. Senesi, B. Lee, Chem. Rev. 2016, 116, 11128–11180.
- [158] R. Lazzari, J. Appl. Cryst. 2002, 35, 406–421.
- [159] B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K.-W. Kim, T. Chang, M. Ree, *Macromolecules* 2005, 38, 4311–4323.
- [160] P. Siffalovic, K. Vegso, M. Hodas, M. Jergel, Y. Halahovets, M. Pelletta, D. Korytar, Z. Zaprazny, E. Majkova, in *X-Ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization* (Ed.: C.S.S.R. Kumar), Springer, Berlin, Heidelberg, **2016**, pp. 507–544.
- [161] T. Hanrath, J. J. Choi, D. M. Smilgies, ACS Nano 2009, 3, 2975–2988.
- [162] Y. Yu, A. Jain, A. Guillaussier, V. R. Voggu, T. M. Truskett, D.-M. Smilgies, B. A. Korgel, *Faraday Discuss.* 2015, 181, 181–192.
- [163] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, Springer, Heidelberg London New York, 2009.
- [164] A. Janshoff, H.-J. Galla, C. Steinem, Angew. Chemie 2000, 39, 4004–4032.
- [165] J. W. Grate, S. J. Martin, R. M. White, Anal. Chem. 1993, 65, 940A-948A.
- [166] J. W. Grate, S. J. Martin, R. M. White, Anal. Chem. 1993, 65, 987A-996A.
- [167] F.-G. Banica, Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications, JohnWiley& Sons, Ltd., United Kingdom, 2012.
- [168] D. S. J. Ballantine, R. M. White, S. J. Martin, A. J. Ricco, E. T. Zellers, G. C. Frye, H. Wohltjen, Acoustic Wave Sensors-Theory, Design and Physico-Chemical Applications, Academic Press, San Diego, 1997.
- [169] G. Sauerbrey, Zeitschrift für Phys. 1959, 155, 206–222.
- [170] F. Wudy, Beiträge zur Entwicklung neuer physikalisch-chemischer Messinstrumente, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 2009.
- [171] M. Yesilmen, Aufbau eines Messstandes zur mikrogravimetrischen Charakterisierung der Sorption von Analytverbindungen in Filmen aus ligandenstabilisierten Goldnanopartikeln, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 2014.
- [172] O. E. Mogensen, in *Positron Annihil. Chem. Springer Ser. Chem. Phys.* (Ed.: V.I. Goldanskii), Springer, Berlin, Heidelberg, **1995**.

- [173] Y. C. Jean, P. E. Mallon, D. M. Schrader, *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*, World Scientific, New Jersey London Singapore Hong Kong, 2003.
- [174] R. Konietzny, T. Koschine, K. Rätzke, C. Staudt, Sep. Purif. Technol. 2014, 123, 175– 182.
- [175] H. Jeazet, T. Koschine, C. Staudt, K. Raetzke, C. Janiak, *Membranes* 2013, *3*, 331–353.
- [176] K. Raetzke, M. Q. Shaikh, F. Faupel, P.-L. M. Noeske, Int. J. Adhes. Adhes. 2010, 30, 105–110.
- [177] S. Harms, K. Rätzke, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, W. Egger, L. Ravelli, *Polymer* 2011, 52, 505–509.
- [178] S. Harms, K. Rätzke, F. Faupel, N. Chaukura, P. M. Budd, W. Egger, L. Ravelli, J. Adhes. 2012, 88, 608–619.
- [179] Y. Yampolskii, V. Shantarovich, in *Mater. Sci. Membr. Gas Vap. Sep.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006, pp. 191–210.
- [180] M. J. Puska, R. M. Nieminen, Rev. Mod. Phys. 1994, 66, 841-897.
- [181] A. Seeger, F. Banhart, Helv. Phys. Acta 1990, 63, 403-428.
- [182] S. Thränert, Charakterisierung mikro- und mesoporöser Gläser mit Hilfe der ortho-Positronium Lebensdauer-Spektroskopie, Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- [183] H. Nakanishi, S. J. Wang, Y. C. Jean, International Symposium on Positron Annihilation Studies of Fluids, World Scientific, Singapore, 1988.
- [184] N. Zheng, J. Fan, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 6550–6551.
- [185] S. Willing, Coulomb Blockade in Metal Nanoparticle Field-Effect Transistors, Masterarbeit, Universität Hamburg, 2015.
- [186] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 11480–11485.
- [187] V. Aleksandrovic, D. Greshnykh, I. Randjelovic, A. Frömsdorf, A. Kornowski, S. V. Roth, C. Klinke, H. Weller, ACS Nano 2008, 2, 1123–1130.
- [188] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig, Anal. Chem. 2007, 79, 4215–4221.
- [189] S. Förster, L. Apostol, W. Bras, J. Appl. Cryst. 2010, 43, 639-646.
- [190] S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. S. Funari, P. Mulvaney, R. Knott, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 1347–1360.
- [191] W. Bauer-Kugelmann, Technische Weiterentwicklungen am gepulsten

Positronenstrahlsystem PLEPS, Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2000.

- [192] T. Koschine, Weiterentwicklungen am gepulsten Positronenstrahl und ausgewählte Anwendungen an Membranpolymeren, Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2015.
- [193] L. M. Besley, G. A. Bottomley, J. Chem. Thermodyn. 1974, 6, 577–580.
- [194] E. T. J. Fuge, S. T. Bowden, W. J. Jones, J. Phys. Chem. 1952, 56, 1013-1016.
- [195] H. R. Kemme, S. I. Kreps, J. Chem. Eng. Data 1969, 14, 98–102.
- [196] O. C. Bridgeman, E. W. Aldrich, J. Heat Transfer 1964, 86, 279–286.
- [197] "http://www.engr.umd.edu/," 2015.
- [198] J. J. Choi, C. R. Bealing, K. Bian, K. J. Hughes, W. Zhang, D.-M. Smilgies, R. G. Hennig, J. R. Engstrom, T. Hanrath, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 3131–3138.
- [199] N. Bhattarai, S. Khanal, D. Bahena, J. A. Olmos-Asar, A. Ponce, R. L. Whetten, M. M. Mariscal, M. Jose-Yacaman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 18098.
- [200] X. P. Liu, Y. Ni, L. H. He, Nanotechnology 2016, 27, 135707.
- [201] M. Corricelli, D. Altamura, M. L. Curri, T. Sibillano, D. Siliqi, A. Mazzone, N. Depalo,
  E. Fanizza, D. Zanchet, C. Giannini, et al., *CrystEngComm* 2014, *16*, 9482–9492.
- [202] C. Gutiérrez-Wing, P. Santiago, J. A. Ascencio, A. Camacho, M. José-Yacamán, Appl. Phys. A 2000, 71, 237–243.
- [203] W. D. Luedtke, U. Landman, J. Phys. Chem. 1996, 100, 13323–13329.
- [204] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, et al., *Langmuir* 1998, 14, 17–30.
- [205] M. J. Hostetler, J. J. Stokes, R. W. Murray, Langmuir 1996, 12, 3604–3612.
- [206] W. D. Luedtke, U. Landman, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 6566-6572.
- [207] K. M. Salerno, D. S. Bolintineanu, J. M. D. Lane, G. S. Grest, *Phys. Rev. E* 2015, 91, 62403.
- [208] Z. L. Wang, Adv. Mater. 1998, 10, 13–30.
- [209] Z. L. Wang, S. A. Harfenist, R. L. Whetten, J. Bentley, N. D. Evans, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 3068–3072.
- [210] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 1805–1834.
- [211] C. Vericat, G. A. Benitez, D. E. Grumelli, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, J. Phys. Condens. Matter 2008, 20, 184004.

- [212] J. M. Ramallo-López, L. J. Giovanetti, F. G. Requejo, S. R. Isaacs, Y. S. Shon, M. Salmeron, Phys. Rev. B 2006, 74, 73410.
- [213] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 2005, 105, 1103–1169.
- [214] A. Badia, R. B. Lennox, L. Reven, Acc. Chem. Res. 2000, 33, 475-481.
- [215] A. Badia, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia, G. R. Brown, R. B. Lennox, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 359–363.
- [216] M. G. Panthani, C. M. Hessel, D. Reid, G. Casillas, M. Jose-Yacaman, B. A. Korgel, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 22463–22468.
- [217] Z. Lee, K.-J. Jeon, A. Dato, R. Erni, T. J. Richardson, M. Frenklach, V. Radmilovic, *Nano Lett.* 2009, 9, 3365–3369.
- [218] A. A. Gunawan, B. D. Chernomordik, D. S. Plemmons, D. D. Deng, E. S. Aydil, K. A. Mkhoyan, *Chem. Mater.* 2014, 26, 3328–3333.
- [219] G. F. Mancini, T. Latychevskaia, F. Pennacchio, J. Reguera, F. Stellacci, F. Carbone, *Nano Lett.* 2016, 16, 2705–2713.
- [220] L. Chai, W. Al-Sawai, Y. Gao, A. J. Houtepen, P. E. Mijnarends, B. Barbiellini, H. Schut,L. C. van Schaarenburg, M. A. van Huis, L. Ravelli, et al., *APL Mater.* 2013, *1*, 22111.
- [221] N. Goubet, H. Portalès, C. Yan, I. Arfaoui, P.-A. Albouy, A. Mermet, M.-P. Pileni, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 3714–3719.
- [222] N. Olichwer, T. Koschine, A. Meyer, W. Egger, K. Rätzke, T. Vossmeyer, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 113163–113172.
- [223] N. Goubet, J. Richardi, P. A. Albouy, M. P. Pileni, J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 417– 422.
- [224] G. E. Poirier, Chem. Rev. 1997, 97, 1117–1128.
- [225] A. Ulman, Chem. Rev. 1996, 96, 1533–1554.
- [226] T. Pradeep, N. Sandhyarani, Pure Appl. Chem. 2002, 74, 1593–1607.
- [227] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 321–335.
- [228] Z. Kajcsos, I. Dézsi, D. Horváth, Appl. Phys. 1974, 5, 53-56.
- [229] L. Ravelli, Improvement of the Pulsed Low Energy Positron System (PLEPS) for Complex Problems in Materials Science, Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2014.
- [230] N. Olichwer, A. Meyer, M. Yesilmen, T. Vossmeyer, J. Mater. Chem. C 2016, 4, 8214-

8225.

- [231] K. Slowinski, R. V Chamberlain, C. J. Miller, M. Majda, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 11910–11919.
- [232] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 3559–3568.
- [233] D. S. Sidhaye, B. L. V Prasad, Chem. Mater. 2010, 22, 1680–1685.
- [234] X. M. Lin, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, J. Nanoparticle Res. 2000, 2, 157–164.
- [235] D. Zanchet, M. S. Moreno, D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. 1999, 82, 5277-5280.
- [236] J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, J. Odinek, P. Provencio, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 9475–9486.
- [237] T. Geyer, P. Born, T. Kraus, Phys. Rev. Lett. 2012, 109, 128302.
- [238] A. Courty, J. Richardi, P.-A. Albouy, M.-P. Pileni, Chem. Mater. 2011, 23, 4186–4192.
- [239] H. AlQahtani, M. Sugden, D. Puzzovio, L. Hague, N. Mullin, T. Richardson, M. Grell, Sens. Actuators, B 2011, 160, 399–404.
- [240] S. D. Evans, S. R. Johnson, Y. L. Cheng, T. Shen, J. Mater. Chem. 2000, 10, 183–188.
- [241] M. Kodaka, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 1160–1164.
- [242] A. M. Kummer, A. Hierlemann, H. Baltes, Anal. Chem. 2004, 76, 2470–2477.
- [243] J. Yang, J. Y. Lee, H. Too, Anal. Chim. Acta 2006, 571, 206–210.
- [244] L. Vegard, Zeitschrift für Phys. 1921, 5, 17–26.
- [245] G. Yang, D. T. Hallinan, Sci. Rep. 2016, 6, 35339.
- [246] A. Kisner, Ultrathin Gold Nanowires Chemistry, Electrical Characterization and Application to Sense Cellular Biology, Doktorarbeit, Forschungszentrum Jülich, **2012**.
- [247] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, J. Colloid Sci. 1946, 1, 513–538.
- [248] H. M. Jaeger, S. R. Nagel, Science 1992, 255, 1523–1531.
- [249] J. L. Finney, Proc. Roy. Soc. Lond. A 1970, 319, 479–493.
- [250] Y. Cai, D. Wolfkühler, A. Myalitsin, J. Perlich, A. Meyer, C. Klinke, ACS Nano 2011, 5, 67–72.
- [251] D. Greshnykh, A. Frömsdorf, H. Weller, C. Klinke, Nano Lett. 2009, 9, 473–478.
- [252] J. Guo, P. Pang, Q. Cai, Sens. Actuators, B 2007, 120, 521-528.

## Anhang

#### **Ergänzendes Material**

#### A.1 Modellrechnungen

Berechnung der Dichte  $\rho_s$ , des Massenanteils  $n_{Au}$  und der unterschiedlichen Volumenfraktionen der 3D-Assemblate aus Liganden-stabilisierten Metallnanopartikeln

$$n_{\rm Me} = \frac{m_{\rm Me}}{m_{\rm Me} + m_{\rm Lig}}$$
Gl. A 1

$$\rho_{\rm s} = m_{\rm Me} + m_{\rm Lig} \qquad \qquad \text{Gl. A 2}$$

$$m_{\rm Me} = f_{\rm Me} \cdot \rho_{\rm Me}$$
 Gl. A 3

$$m_{\rm Lig} = f_{\rm Lig} \cdot \rho_{\rm Lig}$$
 Gl. A 4

$$f_{\rm Me} = \frac{r^3}{r_{\rm eff}{}^3} \cdot \rm RA \qquad \qquad Gl. A 5$$

$$f_{\rm Lig} = 1 - f_{\rm Me} \qquad \qquad {\rm Gl. \ A \ 6}$$

$$r_{\rm eff} = r + \frac{\delta}{2}$$
 Gl. A 7

$$V_{\text{Matrix}} = (1 - f_{\text{Me}}) \cdot V_{\text{s}} \qquad \text{Gl. A 8}$$

$$V_{\text{Schalen}} = (\text{RA} - f_{\text{Me}}) \cdot V_{\text{s}}$$
 Gl. A 9

 $m_{Me}$ : Massenanteil (pro Volumen) der Metallkerne, Me = Au oder CoPt

 $m_{\text{Lig}}$ : Massenanteil (pro Volumen) der Ligandenmatrix, Lig = 1-Dodecanthiol oder Oleylamin

 $f_{Me}$  bzw.  $f_{Lig}$ : Volumenanteil der Metallkerne bzw. der Ligandenmatrix

 $\rho_{\text{Lig}}$ : Dichte des Liganden (DDT: 0.845 g/cm<sup>3</sup>, Oleylamin: 0.813 g/cm<sup>3</sup>)

 $\rho_{Me}$ : Dichte des Metalls (Gold: 19.32 g/cm<sup>3</sup>, CoPt: 20.41 g/cm<sup>3</sup>, berechnet aus der mittels XRD bestimmten atomaren Zusammensetzung der CoPt-NPs und der Dichte von Cobalt: 8.9 g/cm<sup>3</sup> und Platin: 21.45 g/cm<sup>3</sup>)

r: Radius der Metallkerne (ermittelt mittels TEM-Messungen)

 $\delta$ : Interpartikulärer Abstand, d.h. der Abstand zwischen den Oberflächen benachbarter Metallkerne.  $\delta$  wurde durch die Subtraktion der mittels TEM bestimmten Durchmesser der

Metallkerne von den mittels GISAXS gemessenen Abständen zwischen den Mittelpunkten benachbarter Metallkerne bestimmt.

 $V_{\text{Matrix}}$ : Volumen in dem 3D-Assemblat, das nicht von Metallkernen besetzt ist und vollständig oder zum Großteil von Liganden eingenommen wird.

 $V_{\text{Schalen}}$ : Volumen, das von den Ligandenschalen mit der Dicke  $\delta/2$  eingenommen wird.

*V*<sub>s</sub>: Volumen des 3D-Assemblats

RA: Raumausfüllung der Kugeln. Für ein fcc-Gitter beträgt diese 74%, für eine ungeordnete Packung (*random close packing*) 64 % bzw. (*random loose packing*) 56 %.

#### Berechnung der Permittivität

Für die Permittivität der Ligandenmatrix mit eingelagertem Analyt  $\varepsilon_{sw}$  wurde die volumengewichtete mittlere Permittivität des Analyten und Liganden angenommen<sup>[61,242]</sup>:

$$\varepsilon_{\rm sw} = f_{\rm ana} \cdot \varepsilon_{\rm ana} + (1 - f_{\rm ana}) \cdot \varepsilon_{\rm Lig}$$
 Gl. A 10

mit

εana: Permittivität des Analyten

 $\varepsilon_{\text{Lig}}$ : Permittivität des Liganden. Für  $\varepsilon_{\text{DDT}}$  wurden 2.0<sup>[231]</sup> und 2.6<sup>[232]</sup> verwendet.

 $f_{ana}$ : Volumenanteil des Analyten in der organischen Matrix.  $f_{ana}$  wurde zum einen aus QCM-Daten ( $f_{ana,qcm}$ ) erhalten und zum anderen anhand der mittels GISAXS gemessenen Quellung berechnet ( $f_{ana,qis}$ ).

- Berechnung von  $f_{ana,qcm}$ :

$$f_{\text{ana,qcm}} = \frac{V_{\text{ana,qcm}}}{V_{\text{Matrix}} + V_{\text{ana,qcm}}}$$
 Gl. A 11

$$V_{\text{ana,qcm}} = \frac{\rho_{\text{s}} \cdot V_{\text{s}} \cdot \frac{\Delta m}{m}}{\rho_{\text{ana}}} \qquad \qquad \text{Gl. A 12}$$

 $f_{\text{ana,qcm}}$ : Volumenanteil des Analyten in der organischen Matrix.

 $V_{\text{ana,qcm}}$ : Volumen des Analyten in den 3D-Assemblaten aus Metallnanopartikeln m: anhand QCM-Messungen ermittelte Masse des Films aus Metallnanopartikeln auf der QCM  $\Delta m$ : anhand QCM-Messungen ermittelte Masse des adsorbierten Analyten im Film  $\rho_{ana}$ : Dichte des Analyten (Toluol: 0.87 g/cm<sup>3</sup>, 4-Methyl-2-Pentanon: 0.80 g/cm<sup>3</sup>, 1-Propanol: 0.80 g/cm<sup>3</sup> at 20 °C)

Die aus den QCM-Daten ermittelte Permittivität der Ligandenmatrix mit eingelagertem Analyten wird als  $\varepsilon_{sw,qcm}$  bezeichnet.

#### - Berechnung von $f_{ana,gis}$ :

Bei der Annahme eines isotropen Quellens der Kugeln mit  $r_{eff}$  bei der Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen entspricht die relative Volumenzunahme der Ligandenschale (mit einer Dicke von  $\delta/2$ ) der relativen Volumenzunahme der gesamten Ligandenmatrix.

$$f_{\text{ana,gis}} = \frac{V_{\text{ana,gis}}}{V_{\text{eff,Lig}} + V_{\text{ana,gis}}}$$
 Gl. A 13

$$V_{\text{ana,gis}} = \frac{4}{3}\pi \left( r_{\text{eff}} + \frac{\Delta\delta}{2} \right)^3 - V_{\text{eff}}$$
Gl. A 14

$$V_{\rm eff} = \frac{4}{3}\pi r_{\rm eff}^3 \qquad \qquad \text{Gl. A 15}$$

 $f_{\text{ana.gis}}$ : Volumenanteil des Analyten in der organischen Matrix.

 $V_{\text{ana,gis}}$ : Volumen des adsorbierten Analyten, der eine Hülle um die Partikel mit einem Radius  $r_{\text{eff}}$  bildet.

Die aus den GISAXS-Daten berechnete Permittivität der Ligandenmatrix mit eingelagerten Analyten wird als  $\varepsilon_{sw,gis}$  bezeichnet.

#### Berechnung der Quellung $\Delta \delta_{qcm}$ aus den QCM-Daten

Hier wird angenommen, dass die mittels QCM bestimmte relative Volumenzunahme der organischen Matrix der relativen Volumenzunahme der Ligandenschale eines Partikels mit dem Radius *r*eff entspricht:

$$\frac{V_{\text{ana,qcm}} + V_{\text{Matrix}}}{V_{\text{Matrix}}} = \frac{V_{\text{ana,Schale}} + V_{\text{eff,Lig}}}{V_{\text{eff,Lig}}}$$
Gl. A 17

$$V_{\text{ana,Schale}} = \left( \left( r_{\text{eff}} + \frac{1}{2} \Delta \delta_{\text{qcm}} \right)^3 - r_{\text{eff}}^3 \right) \frac{4}{3} \pi \qquad \text{Gl. A 18}$$

Daraus ergibt sich eine Änderung der interpartikulären Abstände von:

$$\Delta \delta_{\rm qcm} = 2 \left( \sqrt[3]{r^3 + \left( 1 + \frac{V_{\rm ana,qcm}}{V_{\rm Matrix}} \right) (r_{\rm eff}^3 - r^3)} - r_{\rm eff} \right)$$
Gl. A 19





**Abb. A 1**: XPS-Spektren (links: Übersicht, rechts: im Bereich von Stickstoff) von GNP-Superkristallen hergestellt aus GNP<sub>4nm</sub>3 (blau) und GNP<sub>5.5nm</sub>3 (magenta). Im Übersichtsspektrum sind die erwarteten Elemente Au, C, S und O (durch die Oxidation bei der Lagerung der GNP-Filme an Luft) zu beobachten. Die Abwesenheit einer Bande im Energiebereich zwischen 395 bis 410 eV zeigt, dass keine Stickstoffverbindungen detektierbar waren. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [222].



**Abb.** A 2: a), b) SEM-Aufnahmen eines GNP-Films (hergestellt aus  $\text{GNP}_{5.5nm}1$ ) in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen und c) Fourier-Transformation der in b) gezeigten Aufnahme. Die Skalierungsbalken entsprechen 10 µm in a) und 20 nm in b). Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [222].



**Abb.** A 3: Repräsentative SEM-Aufahmen von GNP-Filmen im Querschnitt, hergestellt aus a) GNP<sub>4nm</sub>1, b) GNP<sub>5.5nm</sub>1, c) GNP<sub>4nm</sub>2, und d) GNP<sub>5.5nm</sub>2. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [222].

#### **GISAXS-Analyse**

Der nachfolgende Text ist mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry in übersetzter Form übernommen aus: "N. Olichwer, A. Meyer, M. Yesilmen, T. Vossmeyer, J. Mater. Chem. C 2016, 4, 8214–8225". Zu finden unter: http://dx.doi.org/10.1039/C6TC02412B

Wie im Hauptdokument aufgeführt ist, weisen die aus der SAXS-Analyse erhaltenen und mittels TEM gemessenen Durchmesser der Goldnanopartikel Abweichungen auf. Diese werden darauf zurückgeführt, dass das Intensitätsverhältnis zwischen dem (111)- und dem (200)-

Reflex, welches für die Partikelgröße maßgeblich ist (Abb. A 4), auch durch die Orientierung der kristallinen Domänen beeinflusst ist. Eine Vorzugsrichtung der kristallinen Domänen erhöht dieses Verhältnis, wodurch die SAXS-Analyse in unserem Fall zu große Durchmesser ergibt. Die SEM-Aufnahme eines GNP-Films (präpariert aus GNP<sub>4nm</sub>2, Abb. A 6) deutet auf eine bevorzugte Orientierung der (111)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche hin. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Partikel zu einem geringen Anteil in einem bcc-Gitter kristallisieren. Der (110)-Reflex des bcc-Gitters würde in diesem Fall mit dem (111)-Reflex des fcc-Gitters überlappen, wodurch die Intensität des (111)-Reflexes des fcc-Gitters gegenüber der des (200)-Reflex erhöht und der erhaltene Durchmesser somit vergrößert würde. Da jedoch bei  $q \sim 1.8$  nm<sup>-1</sup> kein (200)-Reflex des bcc-Gitters beobachtet wurde (Abb. A 5), wird nicht davon ausgegangen, dass größere Anteile eine bcc-Anordnung aufweisen.

Da eine Korrektur dieser beiden Effekte in der SAXS-Analyse nicht möglich ist, wurden zur Bestimmung der interpartikulären Abstände die mittels TEM gemessenen Durchmesser von den mittels GISAXS erhaltenen Mittelpunktabständen benachbarter Partikel subtrahiert. In Abb. A 4 sind die berechneten und gemessenen Streukurven eines GNP-Films (präpariert aus GNP<sub>4nm</sub>2) gezeigt. Für die berechneten Kurven wurde zum einen der mittels TEM gemessene Wert von 1.95 nm für den Radius eingesetzt und zum anderen ein Wert von 2.4 nm, welcher die beste Übereinstimmung mit der gemessenen Kurve ergab. Wie aus Abb. A 4 hervorgeht, sind die Positionen der beiden berechneten Kurven und somit  $D_{nn}$  von der Partikelgröße unabhängig.



**Abb. A 4**: Gemessene Streukurve (schwarze Punkte) eines GNP-Films (präpariert aus GNP<sub>4nm</sub>2) und berechnete Streukurven, für welche der mittels TEM gemessene Radius von 1.95 nm (dunkelblaue Linie) und ein Radius von 2.4 nm (hellblaue Linie) verwendet wurden. Die Position der Reflexe bleibt bei einer Variation der Partikelgröße unverändert. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].



**Abb. A 5**: Gemessene Streukurve (schwarze Punkte) eines GNP-Films (präpariert aus  $GNP_{4nm}2$ ) und berechnete Streukurven für ein fcc- (dunkelblaue Linie) und ein bcc-Superkristall (magentafarbene Linie), für welche der mittels TEM gemessene Radius von 1.95 nm verwendet wurde. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].



**Abb.** A 6: SEM-Aufnahme eines GNP-Films (präpariert aus  $GNP_{4nm}2$ ). Es ist zu erkennen, dass die (111)-Ebenen parallel zur Oberfläche des Siliziumsubstrats ausgerichtet sind. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].



**Abb. A 7**: Thermogravimetrische Analyse der Probe  $\text{GNP}_{4nm}$ 2. Der daraus erhaltene Goldgehalt  $n_{\text{Au,TGA}}$  ist in Tab. 1 (Hauptdokument) dargestellt. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

# A.3 Korrelation der Chemiresistor-Antwort von Superkristallen aus 1-Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln mit der Sorption des Analyten und der Quellung



**Abb.** A 8: a) TEM-Aufnahme der Probe GNP<sub>4nm</sub>4 und b) und c) SEM-Aufnahmen eines aus derselben Probe hergestellten GNP-Films, d) Fourier-Transformation der Aufnahme in c). Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].



Abb. A 9: TEM-Aufnahmen und Histogramme der Proben a)  $GNP_{4nm}4$ , b)  $GNP_{4nm}2$  und c)  $GNP_{4nm}5$ . Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

Anhang



Abb. A 10: a) GISAXS-Streubild eines GNP-Films (Sensor 2), b) die aus dem Streubild erhaltene Streukurve und berechnete Streukurven für ein fcc- und ein bcc-Gitter. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].



**Abb.** A 11: GISAXS-Streubilder von GNP-Filmen hergestellt aus den Proben GNP<sub>4nm</sub>4 (Sensor 1, links) und GNP<sub>4nm</sub>5 (Sensor 3, rechts). Der aus Probe GNP<sub>4nm</sub>5 hergestellte Film war deutlich dicker (~ 500 nm) als der aus GNP<sub>4nm</sub>4 hergestellte Film (~ 100 nm). Deshalb entspricht das rechts gezeigte GISAXS-Streubild einer SAXS-Signatur. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].



**Abb. A 12**: SEM-Aufnahme eines aus GNP<sub>4nm</sub>4 hergestellten Films im Querschnitt. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].



Abb. A 13: SEM-Aufnahme eines GNP-Films, welcher auf die Goldelektrode einer QCM abgeschieden wurde a) in der Übersicht und b) hochaufgelöst. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].



**Abb.** A 14: Gemessene Chemiresistor-Transienten (Rohdaten) eines GNP-Films beim Beaufschlagen mit Wasserdampf der Konzentrationen 50, 100, 200, 300, 400, 500 ppm (und rückläufig) und 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 7500, 10000 ppm (und rückläufig).



**Abb. A 15**: Auftragung der Analytkonzentration im Filmmaterial  $C_f$  (aus QCM-Daten und unter Verwendung einer Dichte von 4.5 g/cm<sup>3</sup> für die GNP-Superkristalle berechnet, Details hierzu sind im Abschnitt A.1 zu finden) gegen die Konzentration des Analyten im Prüfgas (Punkte). Die durchgezogenen Linien stellen lineare Anpassungen dar. Aus der Steigung wurden die Verteilungskoeffizienten *K* erhalten.



**Abb.** A 16: Streukurven eines GNP-Films (Sensor 3), welcher alternierend Toluol- bzw. 4M2P-Dämpfen unterschiedlicher Konzentrationen (1000, 4000, 7000, 10000 ppm, blaue Linien) und Stickstoff (schwarze bis graue Linien) ausgesetzt wurde. Die Daten zeigen, dass das Quellen nahezu vollständig reversibel war. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].



**Abb.** A 17: Mittels GISAXS gemessene (111)-Reflexe von **a**) Sensor 2 und **b**) Sensor 1 unter Stickstoff (gestrichelte Linien) und beim Beaufschlagen mit Toluol- und 4M2P-Dampf. Die Zunahme der Konzentration des Dampfs (1000, 4000, 7000, 10000 ppm) ist durch Farbverläufe von dunkel zu hell gekennzeichnet. Die dazugehörigen Streubilder sind in Abb. A 10 und Abb. A 11 (links) gezeigt. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].



Abb. A 18: Änderung der interpartikulären Abstände  $\Delta\delta$  (links) und Signal-Amplituden der Chemiresistor-Antworten (rechts) in Abhängigkeit von der Dampfkonzentration für a) Sensor 1, b) Sensor 2 und c) Sensor 3. Die Mittelwerte der interpartikulären Abstände und der Signal-Amplituden sind in Abb. 36, Abb. 41 (Hauptdokument) und Abb. A 21 gezeigt. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

#### Einfluss von Precursor-Rückständen auf die Chemiresistor-Antworten

Zur Untersuchung des Effekts von Precursor-Rückständen (vom *tert*-Butylamin-Boran-Komplex und Triphenylphosphin(gold)chlorid stammend) auf das Chemiresistor-Verhalten wurden für die Herstellung der GNP-Filme eine nicht aufgereinigte GNP-Lösung und GNP-Lösungen (vom selben Partikelansatz), die in drei Fällungsschritten bzw. einem Fällungsschritt mit Ethanol aufgereinigt (siehe Experimentalteil, Abschnitt 4.2.1) wurden, verwendet. Der Vergleich von Abb. A 19 a) und b) zeigt, dass die Chemiresistor-Antworten der GNP-Filme, welche mit unterschiedlich aufgereinigten (in einem und drei Fällungsschritten) GNP-Lösungen hergestellt wurden, ähnlich sind. Dagegen weist der GNP-Film, welcher mit nicht aufgereinigter GNP-Lösung hergestellt wurde (Abb. A 19 c), für 1-Propanol um eine Größenordnung höhere Signal-Amplituden und für das unpolare Toluol negative Chemiresistor-Antworten mit Signalhöhen von ~ -25% auf.

Guo et al.<sup>[252]</sup> haben die Chemiresistor-Antworten von aufgereinigten und nicht aufgereinigten Dithiol-vernetzten GNP-Filmen verglichen. Sie zeigten, dass die chemische Sensitivität der kontaminierten Filme gegenüber organischen Lösungsmitteln durch ionische Ströme, welche aus ionischen Verunreinigungen herrühren, im Vergleich zu den aufgereinigten Filmen deutlich herabgesetzt ist. Für Wasser wurden für die kontaminierten Filme Widerstandsabnahmen beobachtet.

Ibañez et al.<sup>[22]</sup> beobachteten für Filme aus GNPs, welche durch das Tensid Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) stabilisiert waren, Widerstandsabnahmen bei der Baufschlagung mit Lösungsmitteldämpfen, während Filme aus Thiol-stabilisierten GNPs mit Widerstandszunahmen auf die Einlagerung von Lösungsmitteln reagierten. Die Autoren erklärten das unterschiedliche Chemiresistor-Verhalten der Filme aus TOAB-stabilisierten GNPs mit einem elektrischen Verhalten, das durch kapazitive Aufladung dominiert ist. Während in Filmen aus Thiol-stabilisierten GNPs der Ladungstransport durch thermisch aktivierte Tunnelprozesse gegeben ist und die durch die Analyten bewirkten vergrößerten Tunnelabstände zu Widerstandszunahmen führen, wurde bei den TOAB-stabilisierten GNPs eine durch die Anayten bewirkte Erhöhung der Kapazität und der Ionenbeweglichkeit für die Abnahme des Widerstands verantwortlich gemacht.

Die in der vorliegenden Studie beobachteten negativen Antworten gegenüber Toluol könnten ebenfalls damit erklärt werden, dass dem thermisch aktivierten Tunneln ionische Ströme überlagert sind. Die ungewöhnlich hohen positiven Signal-Amplituden für das polare 1-Propanol können damit nicht erklärt werden. Hier könnte ein Quellen der zwischen die GNPs eingelagerten Precursor-Rückstände mit dem 1-Propanol eine Rolle spielen. Allerdings wurden in anderen Versuchsreihen mit nicht aufgereinigten Proben ebenfalls negative Anworten für 1-Propanol beobachtet. In dem Fall war das kapazitive Verhalten der Filme wahrscheinlich stärker ausgeprägt. In GISAXS-Messungen wurden für eine nicht aufgereinigte Probe, welche mit Toluoldampf beaufschlagt wurde (10000 ppm), eine größere Änderung der interpartikulären Abstände (0.17 nm) als für die aufgereinigten Proben (0.12 nm, siehe Abb. 36 im Hauptdokument) beobachtet.

Diese Ergebnisse zeigen, dass Verunreinigungen die Chemiresistor-Antworten stark beeinflussen können. Neben einer veränderten Quellbarkeit können andere Transduktionsmechanismen zum Tragen kommen, welche das Chemiresistor-Verhalten umkehren können. Es wird angenommen, dass die Precursor-Rückstände in geringen Konzentrationen für die beobachteten Schwankungen (15 bis 26% in Abb. 38 im Hauptdokument) in den Chemiresistor-Antworten verantwortlich sind.



**Abb. A 19**: Chemiresistor-Transienten von Filmen aus GNP-Superkristallen für Toluol- und 1-Propanol (1000, 4000, 7000 und 10000 ppm). Die GNP-Lösung zur Herstellung der Filme wurde durch drei Fällungschritte mit Ethanol aufgereinigt **a**), einen Fällungsschritt mit Ethanol aufgereinigt **b**), nicht aufgereinigt **c**).



**Abb. A 20**: Typische Chemiresistor-Transienten von Filmen aus GNP-Superkristallen beim Beaufschlagen mit Dämpfen von Toluol, 4M2P und 1-Propanol. Die Konzentrationen betrugen: 1000, 4000, 7000 und 10000 ppm. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].



**Abb. A 21** Gemessene (schwarze Quadrate) und nach Gl. 3 und Gl. 5 berechnete Chemiresistor-Amplituden  $\Delta R/R_{0,\mathcal{Eqcm}}$  und  $\Delta R/R_{0,\mathcal{Egis}}$  für Toluol, 4M2P und 1-Propanol in Abhängigkeit von der Dampfkonzentration. Zur Berechnung von  $\Delta R/R_{0,\mathcal{Eqcm}}$  (blaue Quadrate) bzw.  $\Delta R/R_{0,\mathcal{Egis}}$  (rote Rauten/Quadrate) wurde das mittels GISAXS gemessene Quellen  $\Delta \delta$  (Abb. 36, Hauptdokument) und die volumengewichtete mittlere Permittivität der Analyt/Liganden-Matrix verwendet. Diese wurde entweder aus QCM- ( $\mathcal{E}_{sw,qcm}$ ) oder GISAXS-Daten ( $\mathcal{E}_{sw,gis}$ ) und unter Verwendung von  $\mathcal{E}_{DDT} = 2.0$  berechnet. Die Datenpunkte stellen Mittelwerte der drei verwendeten Sensoren dar. Die Datensätze der einzelnen Sensoren sind in Abb. A 18 gezeigt. Die Anpassungskurven der Datenpunkte (durchgezogene und gestrichelte Linien) in Abb. 41 (Hauptdokument) und Abb. A 21 wurden unter Verwendung von Gl. 3 und Gl. 5 berechnet, welche kombiniert den folgenden Ausdruck ergeben:

$$\Delta R/R_{0,\text{cal}} = e^{\beta\Delta\delta} \cdot e^{\left[\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{sw}}} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+\delta+\Delta\delta}\right) - \frac{1}{\varepsilon_{\text{DDT}}} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+\delta}\right)\right)\right]/kT} - 1 \qquad \text{Gl. A 20}$$

Für die blauen und roten Kurven wurden  $\varepsilon_{sw}$  und  $\Delta\delta$  aus linearen Anpassungen der Auftragungen  $\varepsilon_{sw}$  bzw.  $\Delta\delta$  gegen die Dampfkonzentration  $C_v$  erhalten. Nur für Toluol wurde  $\Delta\delta$  aus einer monoexponentiellen Anpassung (Abb. 36, Hauptdokument) erhalten. Die schwarzen Linien stellen unter Verwendung von Gl. A 20 durchgeführte Anpassungen der gemessenen Chemiresistor-Antworten dar. Für 1-Propanol wurden die Datenpunkte  $\Delta R/R_{0, \text{Egis}}$  aufgrund der stark streuenden Daten nicht angepasst. Mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry wiedergegeben aus Referenz [230].

## A.4 Chemiresistor- und Quellverhalten von 2D- und 3D-Assemblaten aus Oleylamin-stabilisierten Cobaltplatinnanopartikeln



Abb. A 22: Röntgendiffraktogramm der CoPt-NPs (zur Verfügung gestellt von Mirjam Volkmann, Arbeitskreis PD Dr. Klinke, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg).



Abb. A 23: SEM-Aufnahmen von CoPt-NP-Filmen, welche auf die Goldelektroden einer QCM abgeschieden wurden a)  $QCM_{CoPt4}$  und b)  $QCM_{CoPt3}$ .



**Abb. A 24**: Auftragung der Analytkonzentration im Filmmaterial  $C_f$  (aus QCM-Daten und unter Verwendung einer Dichte von 4.3 g/cm<sup>3</sup> für die Assemblate aus CoPt-NPs berechnet, Details hierzu sind im Abschnitt A.1 zu finden) gegen die Konzentration des Analyten im Prüfgas (Punkte). Die durchgezogenen Linien stellen lineare Anpassungen dar. Aus der Steigung wurden die Verteilungskoeffizienten *K*erhalten.



Abb. A 25: Chemiresistor-Transienten einer Monolage aus CoPt-NPs ( $ML_{CoPt2}1$ ) für 4M2P. Die Konzentrationen sind 50, 100, 200, 300, 400, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 7500, 10000 ppm.

## Sicherheit

Substanz	GHS-	H-Sätze	P-Sätze
	Piktogramme		
Chloro(triphenyl-	GHS07	H315-H319-	P261-P305 + P351 + P338
phosphin)gold(I)		H335	
tert-Butylamin-	GHS06	H301 +	P261-P280-P301 + P310-P305
Boran-Komplex		Н311-Н315-	+ P351 + P338-P312
		Н319-Н335	
1-Dodecanthiol	GHS05, GHS09	H314-H410	P273-P280-P305 + P351 +
			P338-P310-P501
Toluol	GHS02,	H225-H304-	P210-P260-P280-P301 +
	GHS07, GHS08	Н315-Н336-	P310-P370 + P378-P403 +
		H361d-H373	P235
AZ 726 MIF	GHS05, GHS07	H302-H314	P260-P264-P280-P301+P312-
			P301+P330+P331-
			P303+P361+P353-
			P304+P340-
			P305+P351+P338-P310-
			P321-P405-P501
AZ nLOF 2070	GHS02	H226	P210-P233- P280-P303 +
$3.5 \ \mu m/AZ \ nLOF$			P361 + P353- P370 + P378- P403 + P235
2035			
TechniStrip	-	-	-
NI555			
Ölsäure	-	-	-
1-Octadecen	GHS08	H304	P301 + P310-P331
Platin(II)-acetyl-	GHS07, GHS08	H302 +	P261-P280-P305 + P351 +
acetonat		H312 +	P338
		Н332-Н315-	
		Н319-Н335-	
		H361	
1,2-	-	-	-
-------------------	--------------	-------------	---
Hexadecandiol			
Oleylamin	GHS05,	H302-H304-	P260-P280-P301 + P310-P303
	GHS07,	H314-H335-	+ P361 + P353-P304 + P340 +
	GHS08, GHS09	H373-H410	P310-P305 + P351 + P338
Dicobaltocta-	GHS02,	H251-H302-	P201-P260-P273-P280-P304
carbonyl	GHS06, GHS08	H315-H317-	+ P340 + P310 - P403 + P233
		H330-H351-	
		H361f-H373-	
		H412	
1,2-Dichlorbenzol	GHS07, GHS09	H302 +	P261-P280-P301 + P312 +
		H332-H315-	P330-P305 + P351 + P338
		H317-H319-	
		H335-H410	
Methanol	GHS02,	H225-H301	P210-P280-P302 + P352 +
	GHS06, GHS08	+ H311 +	P312-P304 + P340 + P312- P370 + P378-P403 + P235
		H331-H370	1370 + 1370 1 +03 + 1233
Diethylenglycol	GHS07, GHS08	H302-H373	P264-P270-P301 + P312a-
			P330-P501a
2-Propanol	GHS02, GHS07	H225-H319-	P210-P261-P305 + P351 +
		H336	P338
Aceton	GHS02, GHS07	H225-H319-	P210-P280-P304 + P340 +
		H336	P312-P305 + P351 + P338-
			P337 + P313-P403 + P235
4-Methyl-2-	GHS02,	H225-H319-	P210-P261-P305 + P351 +
pentanon	GHS07	H332-H335	P338
1-Propanol	GHS02,	H225-H318-	P210-P280-P305 + P351 +
	GHS05, GHS07	H336	P338 + P310-P370 + P378- P403 + P235
1-Butylamin	GHS02,	H225-H290-	P210-P261-P280-P303 + P361
	GHS05, GHS06	H302-H311	+ P353-P305 + P351 + P338-
		+ H331-	P370 + P378
		H314	

Goldnanopartikel	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff
(~ 4 und 5.5 nm)	
Cobaltplatinnano-	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff
partikel (3.5 nm)	

## Auflistung der verwendeten KMR-Substanzen

Cas-Nummer	Stoffname	Verfahren, eingesetzte Menge	Kategorie
10210-68-1	Dicobaltocta- carbonyl	Precursor, 44 mg	Karzinogenität: 2 Reproduktionstoxizität: 2
108-88-3	Toluol	Lösungsmittel, 25 mL	Karzinogenität: 2

### GHS Gefahrenpiktogramme, H- und P-Sätze

### Piktogramme



#### **H-Sätze**

### H200-Reihe: Gefahrenhinweise für physikalische Gefahren

H200	Instabil, explosiv.
H201	Explosiv; Gefahr der Massenexplosion.
H202	Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H203	Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und
	Wurfstücke.
H204	Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H205	Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
H220	Extrem entzündbares Gas.

H221	Entzündbares Gas.
H222	Extrem entzündbares Aerosol.
H223	Entzündbares Aerosol.
H224	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H228	Entzündbarer Feststoff.
H229	Behälter steht unter Druck: kann bei Erwärmung bersten.
H230	Kann auch in Abwesenheit von Luft explosionsartig reagieren.
H231	Kann auch in Abwesenheit von Luft bei erhöhtem Druck und/oder
	erhöhter Temperatur explosionsartig reagieren.
H240	Erwärmung kann Explosion verursachen.
H241	Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
H242	Erwärmung kann Brand verursachen.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
H251	Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H252	In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan
	entzünden können.
H261	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
H270	Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
H271	Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
H272	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H281	Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder –verletzungen
	verursachen.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

## H300-Reihe: Gefahrenhinweise für Gesundheitsgefahren

H300Lebensgefahr bei Verschlucken.H301Giftig bei Verschlucken.H302Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.H304Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.

H310	Lebensgefahr bei Hautkontakt.
H311	Giftig bei Hautkontakt.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H331	Giftig bei Einatmen.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H334	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder
	Atembeschwerden verursachen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340	Kann genetische Defekte verursachen < Expositionsweg angeben, sofern
	schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen
	Expositionsweg besteht>.
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen < Expositionsweg
	angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem
	anderen Expositionsweg besteht>.
H350	Kann Krebs erzeugen < Expositionsweg angeben, sofern schlüssig
	belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg
	besteht>.
H350i	Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen < Expositionsweg angeben, sofern
	schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen
	Expositionsweg besteht>.
H360	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib
	schädigen <konkrete angeben,="" bekannt="" sofern="" wirkung=""></konkrete>
	<expositionsweg angeben,="" belegt="" dass="" diese="" gefahr<="" ist,="" schlüssig="" sofern="" td=""></expositionsweg>
	bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
H360F	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.

H360D	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.	
H360FD	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib	
	schädigen.	
H360Fd	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im	
	Mutterleib schädigen.	
H360Df	Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die	
	Fruchtbarkeit beeinträchtigen.	
H361	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im	
	Mutterleib schädigen <konkrete angeben,="" bekannt="" sofern="" wirkung=""></konkrete>	
	<expositionsweg angeben,="" belegt="" dass="" diese="" gefahr<="" ist,="" schlüssig="" sofern="" td=""></expositionsweg>	
	bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.	
H361f	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.	
H361d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.	
H361fd	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich	
	das Kind im Mutterleib schädigen.	
H362	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.	
H370	Schädigt die Organe <oder alle="" betroffenen="" nennen,="" organe="" sofern<="" td=""></oder>	
	bekannt> < Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass	
	diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.	
H371	Kann die Organe schädigen <oder alle="" betroffenen="" nennen,<="" organe="" td=""></oder>	
	sofern bekannt> < Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist,	
	dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.	
H372	Schädigt die Organe <alle betroffenen="" nennen="" organe=""> bei längerer</alle>	
	oder wiederholter Exposition < Expositionsweg angeben, wenn	
	schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen	
	Expositionsweg besteht>	
H373	Kann die Organe schädigen <alle betroffenen="" nennen,="" organe="" sofern<="" td=""></alle>	
	bekannt> bei längerer oder wiederholter Exposition < Expositionsweg	
	angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem	
	anderen Expositionsweg besteht>.	
H300 + H310	Lebensgefahr bei Verschlucken oder Hautkontakt.	
H300 + H330	Lebensgefahr bei Verschlucken oder Einatmen.	
H310 + H330	Lebensgefahr bei Hautkontakt oder Einatmen.	

H300 + H310 + H330	Lebensgefahr bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
H301 + H311	Giftig bei Verschlucken oder Hautkontakt.
H301 + H331	Giftig bei Verschlucken oder Einatmen.
H311 + H331	Giftig bei Hautkontakt oder Einatmen.
H301 + H311 + H331	Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
H302 + H312	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt.
H302 + H332	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen.
H312 + H332	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen.
H302 + H312 + H332	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder
	Einatmen.

# H400-Reihe: Gefahrenhinweise für Umweltgefahren

H400	Sehr giftig für Wasserorganismen.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H412	Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H413	Kann für Wasserorganismen langfristig schädlich sein.
H420	Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch Ozonabbau
	in der äußeren Atmospähre.

# Ergänzende Gefahrenmerkmale/Kennzeichnungselemente

EUH0 01	In trockenem Zustand explosiv.
EUH014	Reagiert heftig mit Wasser.
EUH018	Kann bei Verwendung explosionsfähige/entzündbare Dampf/Luft-
	Gemische bilden.
EUH019	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
EUH044	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
EUH029	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
EUH 031	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
EUH032	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
EUH066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
EUH070	Giftig bei Berührung mit den Augen.
EUH071	Wirkt ätzend auf die Atemwege.

EUH201	Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die
	von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
EUH201A*	Achtung! Enthält Blei.
EUH202	Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und
	Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
EUH203	Enthält Chrom (VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH204	Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH205	Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen
	hervorrufen.
EUH206	Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da
	gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
EUH207	Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche
	Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen
	einhalten.
EUH208	Enthält <name des="" sensibilisierenden="" stoffes="">. Kann allergische</name>
	Reaktionen hervorrufen.
EUH209	Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
EUH209A	Kann bei Verwendung entzündbar werden.
EUH210	Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
EUH401	Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die
	Gebrauchsanleitung einhalten.

## P-Sätze

## **P100-Reihe: Allgemeines**

P101	Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett
	bereithalten.
P102	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
P103	Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

### P200-Reihe: Prävention

P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen
	Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
P211	Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
P220	Von Kleidung//brennbaren Materialien fernhalten/entfernt
	aufbewahren.
P221	Mischen mit brennbaren Stoffen/ unbedingt verhindern.
P222	Keinen Kontakt mit Luft zulassen.
P223	Keinen Kontakt mit Wasser zulassen.
P230	Feucht halten mit
P231	Unter inertem Gas handhaben.
P232	Vor Feuchtigkeit schützen.
P233	Behälter dicht verschlossen halten.
P234	Nur im Originalbehälter aufbewahren.
P235	Kühl halten.
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden.
P241	Explosionsgeschützte elektrische Geräte/Lüftungsanlagen/
	Beleuchtungsanlagen/ verwenden.
P242	Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
P243	Maßnahmen gegen elektrostatische Entladungen treffen.
P244	Ventile und Ausrüstungsteile öl- und fettfrei halten.
P250	Nicht schleifen/stoßen//reiben.
P251	Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach Gebrauch.
P260	Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/ Aerosol nicht einatmen.
P261	Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/ Aerosol vermeiden.
P262	Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
P263	Kontakt während der Schwangerschaft/und der Stillzeit vermeiden.
P264	Nach Gebrauch gründlich waschen.
P270	Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
P271	Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
P272	Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes
	tragen.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

P280	$Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz \ tragen.$
P282	Schutzhandschuhe/Gesichtsschild/Augenschutz mit Kälteisolierung
	tragen.
P283	Schwer entflammbare/flammhemmende Kleidung tragen.
P284	[Bei unzureichender Belüftung] Atemschutz tragen.
P231 + P232	Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
P235 + P410	Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.

### P300-Reihe: Reaktion

P301	BEI VERSCHLUCKEN:
P302	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT:
P303	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar):
P304	BEI EINATMEN.
P305	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN:
P306	BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG:
P308	BEI Exposition oder falls betroffen:
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/ anrufen.
P311	GIFTINFORMATIONSZETRUM/Arzt/ anrufen.
P312	Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/ anrufen.
P313	Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P314	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P315	Sofort ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P320	Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe auf diesem
	Kennzeichnungsetikett).
P321	Besondere Behandlung (siehe auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P330	Mund ausspülen.
P331	KEIN Erbrechen herbeiführen.
P332	Bei Hautreizung:
P333	Bei Hautreizung oder -ausschlag:
P334	In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
P335	Lose Partikel von der Haut abbürsten.

P336	Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen
	Bereich nicht reiben.
P337	Bei anhaltender Augenreizung:
P338	Eventuell Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen.
	Weiter ausspülen.
P340	Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung
	sorgen.
P342	Bei Symptomen der Atemwege:
P351	Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
P352	Mit viel Wasser/ waschen.
P353	Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P360	Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen
	und danach Kleidung ausziehen.
P361	Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
P362	Kontaminierte Kleidung ausziehen.
P363	Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
P364	Und vor erneutem Tragen waschen.
P370	Bei Brand:
P371	Bei Großbrand und großen Mengen:
P372	Explosionsgefahr bei Brand.
P373	KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive
	Stoffe/Gemische/Erzeugnisse erreicht.
P374	Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus
	angemessener Entfernung.
P375	Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
P376	Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P377	Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit
	gefahrlos beseitigt werden kann.
P378	zum Löschen verwenden.
P380	Umgebung räumen.
P381	Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
P390	Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
P391	Verschüttete Mengen aufnehmen.

P301 + P310	BEI VERSCHLUCKEN <sup>.</sup> Sofort GIFTINFORMATIONS-
1001   1010	ZENTRUM/Arzt/ anrufen
P301 + P312	BEI VERSCHI UCKEN: Bei Unwohlsein GIETINFORMATIONS-
1501 + 1512	ZENTRUM/Arzt/ anrufen
$P301 \pm P330 \pm P331$	REI VERSCHI UCKEN: Mund ausspülen, KEIN Erbrechen
1 301 + 1 330 + 1 331	herbeiführen
D302 + D334	REI REDÜHDING MT DED HAUT. In kaltas Wasser tauchen/nassen
r 302 + r 334	Verband enlagen
D202 + D252	REL DEDÜLIDLING MIT DED HAUT, Mit wiel Wesser/ wessher
P302 + P332	DEI DERUHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel wassel/ waschen.
P303 + P301 + P353	BEI BERUHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle
	kontaminierten Kleidungsstucke sofort auszienen. Haut mit wässer
	abwaschen/duschen.
P304 + P340	BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für
	ungehinderte Atmung sorgen.
P305 + P351 + P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam
	mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach
	Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P306 + P360	BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG: Kontaminierte Kleidung und
	Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
P308 + P311	BEI Exposition oder falls betroffen: GIFTINFORMATIONS-
	ZENTRUM/ Arzt/ anrufen.
P308 + P313	BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche
	Hilfe hinzuziehen.
P332 + P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P333 + P313	Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche
	Hilfe hinzuziehen.
P335 + P334	Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen/ nassen
	Verband anlegen.
P337 + P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe
	hinzuziehen.
P342 + P311	Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM/
	Arzt/ anrufen.

P361 + P364	Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen und vor
	erneutem Tragen waschen.
P362 + P364	Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
P370 + P376	Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P370 + P378	Bei Brand: zum Löschen verwenden.
P370 + P380	Bei Brand: Umgebung räumen.
P370 + P380 + P375	Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der
	Entfernung bekämpfen.
P371 + P380 + P375	Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen
	Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

# P400-Reihe: Aufbewahrung

P401	aufbewahren.
P402	An einem trockenen Ort aufbewahren.
P403	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P404	In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
P405	Unter Verschluss aufbewahren.
P406	In korrosionsbeständigem/ Behälter mit widerstandsfähiger
	Innenauskleidung aufbewahren.
P407	Luftspalt zwischen Stapeln/Paletten lassen.
P410	Vor Sonnenbestrahlung schützen.
P411	Bei Temperaturen nicht über °C/°F aufbewahren.
P412	Nicht Temperaturen über als 50 °C/122 °F aussetzen.
P413	Schüttgut in Mengen von mehr als kg/ lbs bei Temperaturen nicht
	über °C/ °F aufbewahren.
P420	Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
P422	Inhalt in/unter aufbewahren.
P402 + P404	An einem trockenen Ort aufbewahren. In einem geschlossenen Behälter
	aufbewahren.
P403 + P233	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen
	halten.
P403 + P235	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.

P410 + P403	Vor Sonnenbestrahlung schützen. An einem gut belüfteten Ort
	aufbewahren.
P410 + P412	Vor Sonnenbestrahlung schützen. Nicht Temperaturen über 50 °C/122
	°F aussetzen.
P411 + P235	Bei Temperaturen nicht über °C/°F aufbewahren. Kühl halten.

## **P500-Reihe: Entsorgung**

P501	Inhalt/Behälter zuführen.
P502	Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim
	Hersteller/Lieferanten erfragen.

# Publikationen

#### Publikationen in Fachzeitschriften

- N. Olichwer, T. Koschine, A. Meyer, W. Egger, K. Rätzke, T. Vossmeyer, *RSC Adv.* 2016, 6, 113163–113172.
- N. Olichwer, A. Meyer, M. Yesilmen, T. Vossmeyer, *J. Mater. Chem. C* 2016, *4*, 8214–8225.
- N. Olichwer, E. W. Leib, A. H. Halfar, A. Petrov, T. Vossmeyer, *ACS Appl. Mater*. *Interfaces* **2012**, *4*, 6151–6161.

#### Konferenzen

- 12/2015 Posterpräsentation, Materials Research Society (MRS) Fall Meeting & Exhibition 2015, Boston
- 09/2015 Posterpräsentation, Trends in Nanotechnology (TNT) 2015, Toulouse
- **05/2013** Vortrag, Bunsentagung 2013, Karlsruhe

#### Danksagung

Ich danke an erster Stelle Prof. Dr. Horst Weller für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Bereitstellung der ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Tobias Vossmeyer für die großartige Betreuung, die fortwährende Diskussionsbereitschaft und Unterstützung bei der Forschung sowie der Anfertigung der Publikationen. Ich bedanke mich auch für die Übernahme des Gutachtens.

Prof. Dr. Alf Mews danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke meinen Kooperationspartnern Dr. Andreas Meyer, Prof. Dr. Klaus Rätzke, Dr. Tönjes Koschine, Mazlum Yesilmen, Dr. Thomas Strunskus, PD Dr. Christian Klinke, Mirjam Volkmann, Dr. Hauke Lehmann und Svenja Willing für die gute Zusammenarbeit.

Andreas Kornowski, Stefan Werner, Daniela Weinert und Robert Schön danke ich für die TEMund SEM-Aufnahmen, Katrin Rehmke und Stefan Bleck für die TGA-Messungen und der PC-Werkstatt für die Anfertigung der Messzellen.

Ich danke Hendrik Schlicke für die Unterstützung bei messtechnischen Problemstellungen und für die Einführung in Python.

Bei meinen Praktikanten Maryam Hashemi und Florian Benner bedanke ich mich für die Unterstützung bei der praktischen Arbeit.

Beate Kreutzer, Martina Krasa und Sigrid Zeckert danke ich für die stete Hilfsbereitschaft bei organisatorischen Fragen.

Für viele hilfreiche Diskussionen danke ich Dr. Hauke Heller und Dr. Andreas Meyer.

Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich Dr. Hauke Heller, Mazlum Yesilmen, Dr. Andreas Meyer, PD Dr. Christian Klinke und Dr. Birgit Fischer.

Meinem Bruder Mateusz Olichwer danke ich für die Unterstützung bei der Anfertigung einiger Grafiken.

Außerdem danke ich dem gesamten Arbeitskreis für die tolle Zeit.

Ich danke natürlich auch meiner Familie, meinem Freund und meinen Freunden für ihre große Unterstützung.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Ort, Datum

Unterschrift