

Entwicklung eines neuartigen Nanokompositmaterials für die Freisetzung bioaktiver Substanzen von neuronalen Elektroden

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried
Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Tim-Joshua Strauß, geb. Pinkvos, M. Sc.

[2020]

Referent: Prof. Dr. rer. nat Peter Behrens

Korreferentin: PD Dr. med Athanasia Warnecke

Tag der Promotion: 08.06.2020

Danksagung

Zu Beginn möchte ich meinen Dank gegenüber Prof. Behrens für die Möglichkeit in den vergangenen Jahren meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis durchzuführen und auch für die Betreuung meiner Arbeit ausdrücken. Mein Dank geht außerdem an PD Dr. Warnecke für die Übernahme des zweiten Gutachtens und an Prof. Blume für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich hatte im Verlauf meiner Promotion die Möglichkeit im Rahmen des Exzellenzclusters H4a mitzuwirken. Zum einen wurde meine Arbeit im Rahmen dessen durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der deutschen Exzellenzstrategie – EXC 2177/1 - Project ID 390895286 gefördert, zum anderen war es aber auch Möglich Einblicke in die Struktur und den Aufbau des Clusters zu erlangen. Im Rahmen der JRA bestand die Möglichkeit verschiedene Kursangebote zu nutzen und auch über den „fachlichen Tellerrand“ hinauszublicken.

Während meiner Promotion hatte ich die Chance mit verschiedenen Kooperationspartnern zusammenzuarbeiten. Hier möchte ich mich bei der AG Warnecke, speziell bei Dr. Jennifer Schulze bedanken. Für mich wurden verschiedene Zellkulturen angefertigt und auch bei deren Interpretation geholfen. Außerdem gilt mein Dank der AG Blume, insbesondere M.Sc. Nina Wichert, mit welcher ich im Rahmen eines Projektes zusammenarbeiten konnte, das im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeführt ist. Als drittes möchte der AG Heisterkamp, speziell Dr. Lelani Torres, danken. Die gemeinsamen Arbeiten sind zwar nicht Bestandteil dieses Schriftstückes, waren aber immer sehr spannend. Die Kooperation mit allen drei AGs war immer unkompliziert und zielführend.

Zu einer Doktorarbeit gehören auch immer viele Messungen, die nicht von einem selber durchgeführt wurden. Hier möchte ich mich bedanken: Bei M.Sc. Hendrik Schulze, M.Sc. Saskia Zailskas und M.Sc. Karen Besecke für REM-Aufnahmen, bei Dr. Alexandra Satalov, M.Sc. Dawid Warwas und M.Sc. Arne Schierz für TEM-Aufnahmen, bei Katharina Nolte für TG-Messungen, bei Dr. Mandy Jahns, Dr. Alexander Mohmeyer, M.Sc. Hendrik Schulze, Songül Noyun und M.Sc. Malte Schäfer für Physisorptionsmessungen und bei M.Sc. Arne Schierz für die XRD-Messungen. Außerdem möchte ich Frank Steinbach für die TEM Aufnahme meiner Platinprobe danken und auch für die Begeisterung die hinter dieser Messung stand, die an einem TEM Gerät von Prof. Armin Feldhoff des PCIs durchgeführt werden durfte. Außerdem konnte ich die Bachelorarbeit von B.Sc. Valentin Hagemann und die Masterarbeiten von M.Sc. Björn Schremmer und M.Sc. Mosaieb Habib betreuen. Ich hoffe ihr hattet an der Zusammenarbeit ebenfalls Spaß und habt gegebenenfalls auch etwas gelernt.

Die letzten vier Jahre hatte ich die Möglichkeit in einem Arbeitskreis zu verbringen, den ich sowohl fachlich als auch sozial als angenehm empfand. Danke für die schöne Zusammenarbeit. Insbesondere möchte ich hier den NIFElern und der Bio-Gruppe danken, mit denen ich die meiste Zeit verbracht habe. Ich finde wir haben uns am NIFE gut eingerichtet und auch viel Spaß gehabt. Vielen Dank auch an meine Korrekturleser: Mandy, Mosi, Marvin und Inga.

Ich möchte mich bei meinen Freunden bedanken, mit denen ich immer viel Spaß hatte und auch hoffentlich noch haben werde.

Zum Ende möchte ich mich bei meiner Familie bedanken: meinen Eltern Sandra und Arne, meinen Geschwistern Lea und Hannes, meiner Oma Katharina. Ich weiß, dass ich bei euch immer Rückhalt haben werde

Zum Ende möchte ich mich bei meiner Frau Inca bedanken du machst mich zu dem Menschen der ich bin und holst das Beste aus mir raus. Du trittst mir an den richtigen Stellen in den Hintern und fängst mich auf wenn ich es brauche. Deswegen und aus tausend anderen Gründen liebe ich dich.

In diesem Sinne hoffe ich an alle gedacht zu haben und falls nicht, hier ein allgemeines, abschließendes: DANKE.

Kurzzusammenfassung

Hörverlust kann durch verschiedene Ursachen ausgelöst werden, wobei in vielen Fällen die Sinneszellen im Innenohr verantwortlich sind. Bei intakten Spiralganglion-Neuronen (SGNs, Nervenzellen im Innenohr) und intaktem Hörnerv kann ein Cochlea-Implantat eingesetzt werden. Diese elektrische Reizprothese ist in der Lage, Schall in elektrische Signale umzuwandeln, mit denen die SGNs direkt stimuliert werden können. Dieses Implantat findet bereits Anwendung und ist in der Lage, ein gutes Sprachverständnis unter ruhigen Bedingungen wiederherzustellen. Liegen Störgeräusche vor, gestaltet sich das Hören schwieriger. Neben technischen Verbesserungen des Cochlea-Implantats sind eine Therapie des erkrankten Innenohrs und das Sichern des Überlebens der vorhandenen SGNs Ziele der aktuellen Forschung. So können Steroide (z.B. Dexamethasonphosphat) und Wachstumsfaktoren wie BDNF (*brain derived neurotrophic factor*) bei der Wiederherstellung des Gleichgewichtes im Innenohr helfen.

Damit die Medikation möglichst lokal und kontrolliert ablaufen kann, wird ein implantat-assoziiertes Medikament-Freisetzungssystem benötigt. Zu diesem Zweck soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Kompositssystem aus nanoporösem Platin (NPPt) und nanoporösen Silica-Nanopartikeln (NPSNPs) entwickelt werden. Dieses Kompositmaterial besäße die elektrochemischen Eigenschaften des NPPt und die NPSNPs könnten als Freisetzungssystem genutzt werden. Beide Materialien zeichnen sich durch ihre initiale Biokompatibilität aus, die dann auch das Hybridsystem aufweisen soll.

Das Kompositmaterial wurde über das Abscheiden harter Template und anschließende elektrochemische Deposition von Platin aufgebaut. Als harte Template wurden Silica-Polystyrol-Kern-Schale-Nanopartikel eingesetzt, welche im ersten Teil der Arbeit synthetisiert und charakterisiert wurden. Dabei konnten erfolgreich zwei verschiedene Partikelsysteme generiert werden, die unterschiedlich dicke Polymerhüllen besitzen. Im Anschluss an die Deposition des Platins wurde Polystyrol durch ein Extraktionsverfahren entfernt.

Die porösen Systeme wiesen NPSNPs in den Poren des NPPt auf, was zu einer insgesamt vergrößerten spezifischen Oberfläche führte. Das elektrochemische Verhalten entsprach dem des herkömmlichen porösen Platins. Das Freisetzungsverhalten wurde anhand von Methylenblau (MB), DMP und BDNF untersucht. Für MB konnte ein *initial burst release* beobachtet werden. Für DMP trat dieser wahrscheinlich auch ein, jedoch lassen die geringen, detektierten Konzentrationen keine quantitative Aussage zu. Für BDNF konnte kein Unterschied zwischen den porösen Systemen und dichtem Platin nachgewiesen werden. Die porösen Materialien zeigten keinen cytotoxischen Effekt auf NIH 3T3-Fibroblasten und führten im Zellkulturexperiment mit SGNs zu ähnlichen Überlebensraten wie dichtes Platin.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der deutschen Exzellenzstrategie – EXC 2177/1 - Project ID 390895286 unterstützt.

Stichworte: nanoporöses Platin, nanoporöse Silica-Nanopartikel, Cochlea-Implantat, Dexamethasonphosphat, *brain-derived neurotrophic factor*, Wirkstofffreisetzung, Kern-Schale-Nanopartikel, Elektrodeposition

Abstract

Hearing loss can occur due to many causes. Often, damaged sensory cells of the inner ear are responsible. If the spiral ganglion neurons (SGNs, nerve cells of the inner ear) as well as the hearing nerve are still intact, a cochlear implant (CI) can be utilized. This prosthesis is able to transduce soundwaves into electrical pulses and thus to stimulate the SGNs directly. This implant finds wide application and is able to restore understanding of speech under silent circumstances. If the conditions are noisy, the hearing outcome is often worse. In addition to technical improvements of the cochlea implant, a therapy of the sick inner ear and the safeguarding of the survival of the SGNs present are the goals of topical research. For this purpose, steroids as dexamethasone phosphate (DMP) or growth factors, such as BDNF (brain derived neurotrophic factor) can be applied.

To realise a local and controlled medication, an implant-associated drug delivery system is needed. For this purpose, a composite material, composed of nanoporous platinum (NPt) and nanoporous silica nanoparticles (NPSNPs) is presented within the present work. This composite should offer the electrochemical properties of NPt while the NPSNPs can be employed to deliver drugs. Both initial materials exhibit an excellent biocompatibility, which is supposed to be conferred upon the composite.

The composite material was assembled in several steps. First, a hard template structure was deposited into which porous platinum is then deposited via pulsed electrodeposition. As hard template particles, silica-core-polystyrene-shell-nanoparticles were utilized. Those were synthesized and characterized within the first part of the present work. Two particle systems with differently sized polystyrene shells were established. After platinum was deposited, polystyrene was removed by means of extraction.

The porous material consisted of NPSNPs enclosed within the pores of the porous platinum, leading to an enhanced specific surface area as compared to nanoporous platinum only. The electrochemical behaviour was similar to NPt without any NPSNPs. In order to investigate the release characteristics, methylene blue (MB), DMP and BDNF were applied. In the case of MB, an initial burst release was observed. This might be present for the DMP as well. However, in the latter case the concentrations were below the limit of detection, thus quantification was not possible. As for BDNF no difference in behaviour between the porous systems and dense platinum occurred. The porous materials showed no cytotoxic effects against NIH3T3 fibroblasts. In cell culture experiments with SGNs the cell viability of the synthesized materials was comparable to that observed with dense platinum.

This work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under Germany's Excellence Strategy – EXC 2177/1 - Project ID 390895286.

Key words: nanoporous platinum, nanoporous silica nanoparticles, cochlear implant, dexamethasone phosphate, brain-derived neurotrophic factor, drug delivery, core-shell nanoparticles, electrodeposition

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzzusammenfassung	III
Abstract.....	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung.....	1
2 Allgemeine Grundlagen.....	5
2.1 Das Cochlea-Implantat	5
2.1.1 Aufbau des Ohres	5
2.1.2 Aufbau und Funktion des Cochlea-Implantats	8
2.1.3 Forschungsbereiche Cochlea-Implantat.....	10
2.1.4 Medikation des implantierten Innenohrs	13
2.2 Poröse Platinbeschichtungen	16
2.2.1 Methoden zur Herstellung poröser Metallfilme.....	17
2.2.2 Methoden zur Herstellung von Opalstrukturen	21
2.2.3 Elektrochemische Platin-Deposition.....	24
2.2.4 Poröses Platin als Biomaterial	26
2.3 Kern-Schale-Nanopartikel	27
2.3.1 Der Kern: Nanoporöse Silica-Nanopartikel.....	28
2.3.2 Silica als Biomaterial und Medikament-Freisetzungssystem	33
2.3.3 Die Schale: Polystyrol	35
2.3.4 Silica-Polystyrol-Kern-Schale-Partikel	36
3 Analytische Methoden.....	38
3.1 Dynamische Lichtstreuung	38
3.2 Zetapotentialbestimmung	39
3.3 Cyclovoltammetrie	39

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	41
3.5 Infrarotspektroskopie.....	43
3.6 Rasterelektronenmikroskopie	43
3.7 Transmissionselektronenmikroskopie	44
3.8 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse.....	44
3.9 UV/Vis-Spektroskopie.....	44
3.10 Kontaktwinkelmessungen.....	45
3.11 Physisorptionsmessungen	45
3.12 Röntgen-Diffraktometrie	46
4 Experimenteller Teil	47
4.1 Synthese von nanoporösen Silica-Nanopartikeln	47
4.1.1 Synthese von kleinporigen nanoporösen Silica-Nanopartikeln	47
4.1.2 Synthese von großporigen nanoporösen Silica-Nanopartikeln.....	47
4.2 Modifizierung von nanoporösen Silica-Nanopartikeln.....	48
4.2.1 MAPTMS Modifizierung	48
4.2.2 PTMS Modifizierung.....	48
4.3 Synthese von Kern-Schale-Nanopartikeln.....	49
4.3.1 Miniemulsionspolymerisation 1	49
4.3.2 Miniemulsionspolymerisation 2	49
4.3.3 Anbindung von Polystyrol-Nanopartikeln.....	50
4.3.4 <i>In situ</i> Synthese und Anbindung von Polystyrol-Nanopartikeln	50
4.4 Aufbringen der Templatstrukturen	51
4.4.1 Reinigung der Substrate.....	52
4.4.2 PSNPs als Templat	52
4.4.3 CSNPs als Templat.....	53
4.4.4 Gefriergetrocknete CSNPs als Templat.....	53
4.4.5 NPSNPs als Templat.....	54
4.5 Elektrochemische Platindeposition.....	54
4.6 Freisetzungsexperimente	57

4.6.1 Freisetzung von Methyleneblau und Dexamethasonphosphat	57
4.6.2 Freisetzung von BDNF	58
4.7 Zellkulturuntersuchungen	60
4.7.1 Fibroblasten	60
4.7.2 Spiralganglionneuronen	61
5 Ergebnisse und Diskussion	63
5.1 Synthese und Charakterisierung der Nanopartikel	63
5.1.1 Silica Nanopartikel	64
5.1.2 Modifizierte Silica Nanopartikel	71
5.1.3 Polystyrol-Nanopartikel.....	75
5.1.4 Kern-Schale Nanopartikel a, b und c	78
5.1.5 Kern-Schale Nanopartikel d	85
5.2 Charakterisierung der Templat- und Platinbeschichtungen.....	97
5.2.1 NPSNPs und modifiziert und unmodifiziert als Templatpartikel	97
5.2.2 PSNPs als Templat	100
5.2.3 CSNPs_d als Templat	104
5.2.4 Vergleich der synthetisierten nanoporösen Systeme	120
5.2.5 Parametervariation (Trocknung und Aufreinigung)	123
5.3 Freisetzungsuntersuchungen.....	128
5.3.1 Methyleneblau	128
5.3.2 Dexamethasonphosphat	130
5.3.3 BDNF.....	134
5.4 Zellkulturuntersuchungen	137
5.4.1 Fibroblasten	138
5.4.2 Spiralganglionneuronen	139
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	142
7 Literatur	149
8 Anhang.....	158
8.1 Chemikalienverzeichnis.....	158

8.2 Cyclovoltogramme.....	159
8.4 DLS und ZP Titration NPSNPs_b mit CTAB	163
8.5 Weitere TEM und REM Aufnahmen.....	163
8.6 Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	165
8.7 Curriculum Vitae	168

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström $1 \text{ Å} = 10^{-1} \text{ nm}$
a.s.	eng.: <i>as synthesized</i>
AEPs	eng.: <i>auditory evoked potentials</i>
Ag/AgCl	Silber/Silberchlorid
AIBA	2,2'-Azobis(2-methylpropionamide)dihydrochlorid
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
ATR	abgeschwächte Totalreflektion
BDNF	eng.: <i>brain derived neurotrophic factor</i>
BET	Modell nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER
BSA	eng.: <i>bovine serum albumin</i>
CAFPAs	eng.: <i>common audiological functional parameters</i>
calc	calciniert
CHO-K1	eng.: <i>chinese hamster ovary cells</i>
CI	Cochlea-Implantat
cmc	eng.: <i>critical micelle concentration</i>
CNT	eng.: <i>carbon nanotube</i>
CPE	eng.: <i>constant phase element</i>
CSA	eng.: <i>cooperative self assembly</i>
CSNPs	eng.: <i>core-shell-nanoparticles</i>
CSNPs_a	Probenbezeichnung (Synthese S. 49, Charakterisierung S.78)
CSNPs_b	Probenbezeichnung (Synthese S. 49, Charakterisierung S.80)
CSNPs_c	Probenbezeichnung (Synthese S. 50, Charakterisierung S.82)
CSNPs_d	Probenbezeichnung (Synthese S. 50, Charakterisierung S.86)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	eng.: <i>chemical vapour deposition</i>
D	Diffusionskonstante

DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMEM	Dulbecco's Modified Eagle's Medium
DMP	Dexamethasonphosphat
DMS	Dexamethason
DNA	eng.: <i>deoxyribonucleic acid</i>
EAS	elektrisch-akustische-Stimulation
EASA	eng.: <i>electrochemically active surface area</i>
EDX	eng.: <i>energydispersive x-ray spectroscopy</i>
EEG	Elektroenzephalografie
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
ELISA	eng.: <i>enzyme-linked immunoadsorbant assay</i>
et al.	und Andere
f.d.	eng.: <i>freeze dried</i> ;
FADE	eng.: <i>framework for auditory discrimination Experiments</i>
fcc	eng.: <i>face centered cubic</i>
FCS	eng.: <i>fetal calf serum</i>
FGF-1	eng.: <i>fibroblast growth factor</i>
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
GDNF	eng.: <i>glial cell derived neurotrophic factor</i>
HaCaT	eng.: <i>human aneuploid immortal keratinocyte cell</i>
HeLa	menschliche Epithelzellen eines Zervixkarzinoms
HEP G2	menschliche Leberkrebszelle
HNO	Hals Nasen Ohren Medizin
IEP	isoelektrischer Punkt
IMPT	Institut für Mikroproduktioinstechnik
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

L929	Zelllinie
LCT	eng.: <i>liquid crystal templating</i>
LIF	eng.: <i>leukemia inhibitory factor</i>
MAP-NPSNPs_a	Probenbezeichnung (Synthese S. 48, Charakterisierung S. 72)
MAPTMS	Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MB	Methylenblau
MCM	eng.: <i>mobile composition of matter</i>
MTT	3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromid
NADH	reduziertes Nicotinamidadenindinukleotid
NADPH	reduziertes Nicotinamidadenindinukleotidphosphat
NGF	eng.: <i>nerve growth factor</i>
NIH 3T3	Fibroblasten Zelllinie
NK	Negativkontrolle
NPs	eng.: <i>nanoparticles</i>
NPpT	eng.: <i>nanoporous platinum</i>
NPSNPs	eng.: <i>nanoporous silica nanoparticles</i>
NPSNPs_a	Probenbezeichnung (Synthese S. 47, Charakterisierung S. 65)
NPSNPs_b	Probenbezeichnung (Synthese S. 47, Charakterisierung S. 67)
NT-3	Neurotrophin 3
OCP	eng.: <i>open circuit potential</i>
OF	Oberfläche
PBS	eng.: <i>phosphate buffered saline</i>
PDI	Polydispersitätsindex
PED	eng.: <i>pulsed electro deposition</i>
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PK	Positivkontrolle
PMO	eng.: <i>periodic mesoporous organosilica</i>
P-NPSNPs_b	Probenbezeichnung (Synthese S.48, Charakterisierung S.74)
PS	Polystyrol

PSNPs	eng.: <i>polystyrene nanoparticles</i>
Pt_d	Probenbezeichnung (Synthese S.53, Charakterisierung S.107)
Pt_e	Probenbezeichnung (Synthese S.52, Charakterisierung S.101)
Pt_f	Probenbezeichnung (Synthese S.54, Charakterisierung S.98)
Pt_g	Probenbezeichnung (Synthese S.54, Charakterisierung S.98)
PTMS	Propyltrimethoxysilan
R	Ersatzschaltbildsymbol Widerstand
RAW264.7	Zelllinie
REM	Rasterelektronenmikroskop
RNA	eng.: <i>ribonucleic acid</i>
SDA	strukturdirigierendes Agenz
SGNs	eng.: <i>spiral ganglion neurons</i>
SH-SY5Y	Zelllinie
SiRNA	eng.: <i>small interfering RNA</i>
SSNHL	eng.: <i>sudden sensoneuronal hearing loss</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	Thermogravimetrie
TMOS	Tetramethylorthosilicat
UV	ultraviolett
Vis	eng.: <i>visible</i>
z.B.	zum Beispiel
ZP	Zeta-Potential

1 Einleitung

Die fünf menschlichen Sinne sind das Tasten, das Schmecken, das Riechen, das Sehen und das Hören. Mit ihnen ist es uns möglich unsere Umwelt wahrzunehmen.^[1] Das Hören ermöglicht es, Musik zu genießen, Gefahren (beispielsweise im Straßenverkehr) rechtzeitig zu erkennen und ist von enormer Bedeutung für die zwischenmenschliche Kommunikation. Ein Verlust dieser Kommunikationsform kann dazu führen, dass sich Betroffene zunehmend aus dem sozialen Leben zurückziehen.^[2] Dabei kann ein solches Verhalten im schlimmsten Fall zu einer Depression führen.^[3] Eine Einschränkung des Hörvermögens ist keine Seltenheit. Weltweit leiden etwa 900 Millionen Menschen an Schwerhörigkeit (Stand 2019).^[4] In Deutschland ist etwa ein Fünftel der Bevölkerung betroffen, wobei 2.3 % der Bevölkerung große Schwierigkeiten beim Hören aufweisen und 0.6% vollständig taub sind (Stand 2010).^[5]

Das Ohr ist in der Lage Schall aufzunehmen und diesen in elektrische Impulse umzuwandeln, die vom Gehirn als Geräusch interpretiert werden. Dabei wird die Schallwelle mit Hilfe der Ohrmuschel aufgenommen und über das Trommelfell sowie das Mittelohr mit den Gehörknöchelchen an das Innenohr übertragen. Im Innenohr befinden sich die Haarzellen. Dies sind Sinneszellen, die den mechanischen Stimulus in ein biochemisches Signal umwandeln. Dieses Signal wird an die Nervenzellen (Spiralganglionneuronen) weitergegeben, deren Axone sich zum Hörnerv bündeln. Diese leiten das Signal in elektrischer Form an das zentrale Nervensystem weiter. Tritt in diesem fragilen System eine Störung auf, hat diese einen Teilverlust des Hörvermögens oder eine vollständige Taubheit zufolge.^[6-9] Eine solche Schädigung kann dabei unterschiedlichste Ursachen haben: Sie kann krankheitsbedingt, als Nebenwirkung von ototoxischen Medikamenten, in Form von Geburtsfehlern, als Alterserscheinung oder infolge von Traumata auftreten. Wenn die Schädigung die Sinneszellen betrifft, sodass diese nicht mehr in der Lage sind, den Schall zu verarbeiten, wird von einer sensorischen oder sensorineuralen Taubheit gesprochen. Dies ist bei etwa 95% der von Hörverlust betroffenen Patienten der Fall.^[6,10]

Wenn die Spiralganglionneuronen (SGNs) sowie der Hörnerv noch intakt sind, kann ein Cochlea-Implantat (CI) verwendet werden, um das Hörvermögen teilweise wiederherzustellen. Das Implantat findet seit Mitte der 1970er Jahre klinische Anwendung. Bei der ersten Generation handelte es sich um Geräte, die nur einen Elektrodenkontakt aufwiesen. Heutige Geräte weisen bis zu 22 Elektroden auf. Dabei handelt es sich um Platinelektroden, die einzeln kontaktiert und in eine Siliconmatrix eingebettet sind.^[6,11-14] Das Elektrodenarray liegt im Innenohr und ist in der Lage, orts aufgelöst SGNs zu reizen und somit einen Höreindruck zu erzeugen. Somit übernimmt es die Funktion der geschädigten Sinneszellen.^[6,10,12] Laut dem MDR (Mitteldeutscher Rundfunk) werden pro Jahr in

Deutschland etwa 5 000 CIs implantiert und etwa 700 000 weitere Menschen würden von einer Implantation profitieren.^[15] Das CI, wie es bereits Anwendung findet ist in der Lage das Sprachverständnis unter ruhigen Bedingungen wieder herzustellen. Es wird danach gestrebt, die Leistungsfähigkeit des Implantats zu verbessern und auf diese Weise auch einwandfreies Sprachverständnis bei einem hohen Geräuschpegel („Cocktailparty-Situation“) oder die adäquate Wahrnehmung von Musik zu gewährleisten. Um dies zu realisieren, wird in vielen Bereichen am CI geforscht. Dabei spielen die präzise Diagnostik, die Hardware und Software der Signalverarbeitung, die Verwendung neuartiger Materialien sowie die medizinische Behandlung des Innenohrs eine Rolle.^[3,10,16–20] Letzteres ist zum einen wichtig, um dem akuten Insertionstrauma zu begegnen, zum anderen auch um einer voranschreitenden Degeneration des Innenohres entgegenzuwirken und die Heilung und die Regeneration des Innenohres langfristig zu unterstützen.^[20] Um ein Trauma zu behandeln, werden häufig Steroide verwendet und um der Degeneration entgegenzuwirken und die Regeneration zu unterstützen, können neurotrophe oder neuroprotektive Wirkstoffe, wie beispielsweise Wachstumsfaktoren, verabreicht werden.^[20,21] Da während der Implantation des CIs der direkte Zugang zum Innenohr gegeben ist, wird die Möglichkeit eröffnet, ein Medikamenten-Freisetzungssystem zusammen mit dem Implantat einzubringen und somit eine lokale Medikation zu realisieren (Implantat-assoziierte Wirkstofffreisetzung).^[21] Das Ausrüsten herkömmlicher Implantate für die Wirkstofffreisetzung, z.B. mit Mikropumpen, birgt die Gefahr eines erhöhten Infektionsrisikos. Über das Aufbringen von Polymerbeschichtungen kann eine Implantat-assoziierte Wirkstofffreisetzung ermöglicht werden. In Polymeren gelöste Wirkstoffmoleküle können aber als Weichmacher agieren und so die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes negativ beeinflussen. Deshalb sind die mit Polymeren transportierbaren Wirkstoffmengen begrenzt. In unserer Arbeitsgruppe arbeiten wir daher daran, auf der Basis jener Materialien, aus denen die Cochlea-Elektrode besteht, effiziente Drug Delivery-Systeme zu etablieren.

Ein Beispiel für ein Material für die Herstellung von Medikamenten-Freisetzungssystemen stellen nanoporöse Silica-Nanopartikel (NPSNPs) dar. Sie besitzen eine hohe spezifische Oberfläche, ein großes Porenvolumen, eine gute Biokompatibilität und sind leicht chemisch modifizierbar.^[22–25] Die geeignete Wahl der Oberflächenmodifikation kann das Freisetzungverhalten eines Medikaments aus den Poren der Silica maßgeblich beeinflussen.^[22] Im Rahmen des Exzellenzclusters „Hearing4all“ wurden z.B. Arbeiten angefertigt, die sich mit der Inkorporation von NPSNPs in Silicon beschäftigen und mit der Freisetzung eines Medikaments aus solchen Kompositen beschäftigen; auch wurde die Anbindung und Freisetzung des neurotrophen Wachstumsfaktors BDNF (*brain derived neurotrophic factor*) untersucht.^[26,27]

Als weiteres Material steht im Cochlea-Implantat Platin zur Verfügung. Es bietet eine hohe Biokompatibilität sowie eine ausgeprägte chemische Stabilität. Da es außerdem leitfähig ist, wird es häufig als Elektrodenmaterial in Biosensoren (z.B. für Glucose) oder in reizenden Elektroden wie dem CI verwendet.^[14,28,29] Die Verwendung von porösem Platin bietet dabei den Vorzug, dass eine Miniaturisierung der geometrischen Elektrodenfläche vorgenommen werden kann. Die spezifische Oberfläche bleibt unverändert, während die geometrische Fläche verringert wird. Bei aufnehmenden Elektroden sogar ein verbessertes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu beobachten ist.^[30,31] Der Aufbau eines Porensystems aus Platin zur Einlagerung und Freisetzung von Wirkstoffen ist ein Bestandteil unserer Forschungsarbeiten im Exzellenzcluster „Hearing4all“.^[32] Herstellen lässt sich nanoporöses Platin durch die Verwendung von Templaten, die bei einer elektrochemischen Deposition in das abgeschiedene Platin eingebaut werden und hinterher dann entfernt werden können. Als solche Templatstrukturen können Tensidmoleküle als sogenannte weiche Template oder Nanopartikel, z.B. aus Polystyrol, als harte Template genutzt werden.^[33–36] Mit solchen Templaten wurde in unserem Arbeitskreis nanoporöses Platin mit unterschiedlichen Porengrößen (10 nm bzw. 50 nm hergestellt). Eine Problematik bei der Verwendung von nanoporösem Platin (NPPT) als Freisetzungssystem ist dessen schlechte chemische Modifizierbarkeit, letztlich ein Ausdruck der chemischen Inertheit dieses Edelmetalls. Oberflächenmodifikationen, wie sie bei Silica leicht möglich sind, sind nur schwierig zu realisieren und weisen auch nur eine geringe Stabilität auf. Dabei ist es gerade für ein Medikamenten-Freisetzungssystem reizvoll, die Oberflächeneigenschaften steuern zu können und somit das Freisetzungsverhalten zu kontrollieren.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten ein Implantat-assoziiertes Medikament-Freisetzungssystem aufzubauen. Häufig handelt es sich dabei um mikrofabrizierte Systeme, die anfällige Bauteile aufweisen oder ein erhöhtes Infektionsrisiko zur Folge haben können. Eine weitere Möglichkeit sind Polymer- oder Hydrogelbeschichtungen auf dem Implantat. Solche sind zum einen begrenzt in ihrer Möglichkeit Wirkstoffe einzulagern und zum anderen finden häufig Materialien Anwendung, die noch nicht im Hinblick auf ihre klinische Anwendung getestet wurden.^[19,21,37–44]

Aufgrund dessen wird in der vorliegenden Arbeit der Ansatz verfolgt, ein Kompositsystem aus nanoporösen Silica-Nanopartikeln und nanoporösem Platin aufzubauen. Dabei soll dieses neue System sowohl die guten elektrochemischen Eigenschaften des Platins mit der hohen Porosität und der vielseitigen und leichten Modifizierbarkeit der NPSNPs in sich vereinen. Darüber hinaus sollte es im Hinblick auf die Verwendung als Elektrodenbeschichtung im CI eine gute Cyto- und Biokompatibilität aufweisen. Der Aufbau eines solchen Hybridsystems soll dabei mithilfe eines harten Templates geschehen. Als solches sollen Kern-Schale-Nanopartikel eingesetzt werden, die aus einem Silica-Kern und einer Polystyrolhülle

aufgebaut sind. Die Kern-Schale-Nanopartikel werden abgeschieden und dann erfolgt eine elektrochemische Deposition von Platin in die Zwischenräume der Templatstruktur. Nach Entfernung des Polymers bleibt poröses Platin zurück, welches NPSNPs in seinen Poren aufweist. Die einzelnen Schritte dieses bereits patentierten Verfahrens^[45] sind schematisch in Abbildung 1 gezeigt.

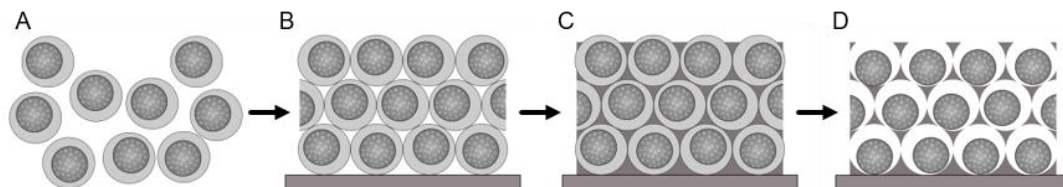


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Synthese des NPt-NPSNPs-Hybridsystems. Im ersten Schritt wird eine opalartige Templatstruktur (B) unter Verwendung von Silica-Polystyrol-Kern-Schale-Partikeln (A) aufgebaut. Im zweiten Schritt wird in die Zwischenräume des Templates elektrochemisch Platin abgeschieden (C). Im letzten Schritt wird das Polymer entfernt, wodurch das Hybridssystem zurückbleibt. Es besteht aus einer nanoporösen Platinstruktur, die NPSNPs in ihren Poren aufweist (D).

Eine entscheidende Voraussetzung für ein solches Vorgehen ist das Vorliegen geeigneter Templatpartikel. Der erste Ergebnisteil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der Synthese und Charakterisierung geeigneter Kern-Schale-Nanopartikel (CSNPs), wobei neben dem NPSNP-Kern Polystyrol als Schale verwendet wird. Im weiteren Verlauf werden die CSNPs als Templat für die Platindeposition genutzt. Nach Entfernen des Polystyrols soll das entstandene NPt NPSNPs in seinem Porensystem tragen. Das NPt soll auch die guten elektrochemischen Eigenschaften einer porösen Platinstruktur aufweisen. Die NPNSPs sollten darüber hinaus auch im eingeschlossenen Zustand weiterhin gut zugänglich sein und als Basis für Medikamenten-Freisetzungssysteme dienen. Die aufgebauten NPSNP@NPt-Systeme werden eingehend charakterisiert und im Hinblick auf ihre Eignung für ein Drug Delivery getestet. Darüber hinaus wurden Zellkulturuntersuchungen zur Cytokompatibilität der neuen Materialien angestellt.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Das Cochlea-Implantat

Bereits Aristoteles beschrieb den Hörsinn als einen der fünf menschlichen Sinne.^[1] Sinne und somit auch Sinnesorgane sind entscheidend für die physiologische Wahrnehmung der Umwelt. Der Hörsinn liefert nicht nur die Möglichkeit zur zwischenmenschlichen Interaktion, er ermöglicht auch den Genuss von Musik oder das rechtzeitige Wahrnehmen von Gefahren. Ist das Hörvermögen eingeschränkt, dann kann dies dazu führen, dass die betroffene Person sich aus dem sozialen Leben zurückzieht.^[2]

Das Innenohr hat die Funktion eine Schallwelle in ein neuronales Signal umzuwandeln, welches anschließend vom Gehirn verarbeitet werden kann. Liegt an dieser Stelle eine Schädigung vor, beispielsweise an den Haarzellen (den Sinneszellen des Innenohres), ist der Prozess des Hörens gestört. Um die Funktion der Haarsinneszellen wiederherzustellen, kann ein Cochlea-Implantat (CI) verwendet werden. Dieses ist in der Lage, Schall in elektrische Impulse umzuwandeln und die Nervenzellen des Innenohres direkt zu stimulieren und somit das Hörvermögen zu einem gewissen Grad wiederherzustellen.^[6,14]

2.1.1 Aufbau des Ohres

Das menschliche Ohr ist für den Prozess des Hörens zuständig: Es ist in der Lage, Schallwellen aufzunehmen und in elektrische Impulse umzuwandeln, welche vom Gehirn als Geräusche interpretiert werden.^[6-9]

In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau des Ohres gezeigt, welches in drei Bereiche unterteilt ist. Das äußere Ohr ist der sichtbare Bereich. Hier werden durch die Ohrmuschel Schallwellen aufgefangen und in den Gehörgang geleitet, an dessen Ende sich das Trommelfell, der Beginn des Mittelohres, befindet.^[7-9] Das Trommelfell ist eine Membran, die den Schall auf die Gehörknöchel, Hammer (lat.: *malleus*), Amboss (lat.: *incus*) und Steigbügel (lat.: *stapes*) überträgt. Der Steigbügel ist mit dem sogenannten ovalen Fenster verbunden, einer Membran die das Mittelohr von dem flüssigkeitsgefüllten Innenohr trennt.^[6-9] Die Kette der Gehörknöchel ist in der Lage die Schwingung, kommend aus der Luft mit einem niedrigen Schallwiderstand, an den höheren Schallwiderstand des flüssigkeitsgefüllten Innenohrs anzupassen. Neben der Hebelwirkung der Gehörknöchel, spielt dabei der Flächenunterschied zwischen Trommelfell und ovalem Fenster eine entscheidende Rolle, da das ovale Fenster mit einem zwanzigstel der Fläche wesentlich kleiner ist. Trifft eine starke Schallwelle auf die Kette der Gehörknöchel, sind diese durch die umliegende Muskulatur in

ihrer Bewegungsfähigkeit eingeschränkt. Dies hat eine Abschwächung des Signals zur Folge und schützt somit das Innenohr vor Überlastungen.^[8,9]

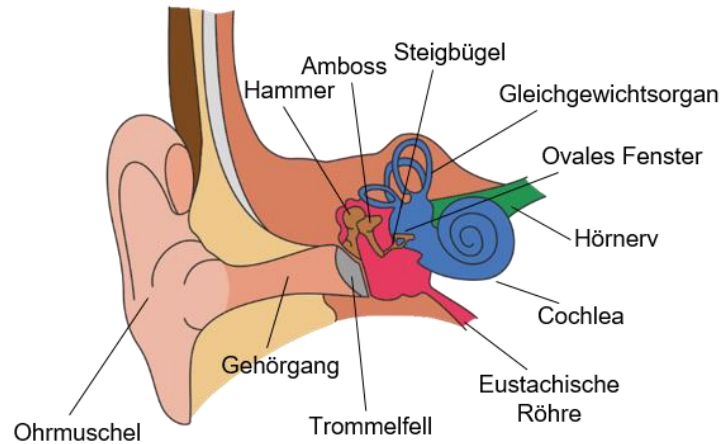


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des menschlichen Ohres. Das menschliche Ohr besteht aus der äußeren Hörmuschel, die den Schall aufnimmt, dem Mittelohr, welches den Schall über die Gehörknöchel überträgt und dem Innenohr, in welchem der Schall in biochemische Signale umgewandelt wird. Verändert nach [39,46,47]

Das Innenohr besteht aus dem Gleichgewichtsorgan und der Cochlea (Gehörschnecke). Während das Gleichgewichtsorgan entscheidend für die Wahrnehmung linearer Beschleunigungen ist, ist die Cochlea verantwortlich für die Transduktion von Schallwellen. In Abbildung 3 ist die Cochlea im Querschnitt gezeigt. Sie besteht aus drei Kanälen, der *scala vestibuli* (Vorhoftrappe), der *scala tympani* (Paukentreppe) und dem *ductus cochlearis* (häutige Schnecke). Der *ductus cochlearis* wird durch die Vestibular-Membran (REISSNER-MEMBRAN) und die Basilarmembran begrenzt, auf welcher das Corti-Organ liegt, das aus Sinnes-, Stütz- und Nervenzellen besteht. Die Nervenzellen bilden gebündelt den Ausläufer des Hörnervs und formen dabei eine Achse, die als *modiolus* bezeichnet wird. Die Cochlea ist zweieinhalb Mal um diese Achse gewunden.^[7-9,18] Dabei weist sie eine Gesamtlänge von 31 bis 33 mm auf.^[19] Die drei Kanäle der Cochlea sind flüssigkeitsgefüllt. *Scala vestibuli* und *scala tympani* sind mit der Kaliumionen-armen, Natriumionen-reichen Perilymphe gefüllt, während der *ductus cochlearis* mit der Endolymphe, welche eine hohe Kaliumionen- und eine geringe Natriumionenkonzentration aufweist, gefüllt ist. Die *scala vestibuli* ist an das ovale Fenster angeknüpft. Am äußeren Ende der Gehörschnecke ist sie mit der *scala tympani* verbunden, welche wiederum am runden Fenster endet.^[7-9,18,19]

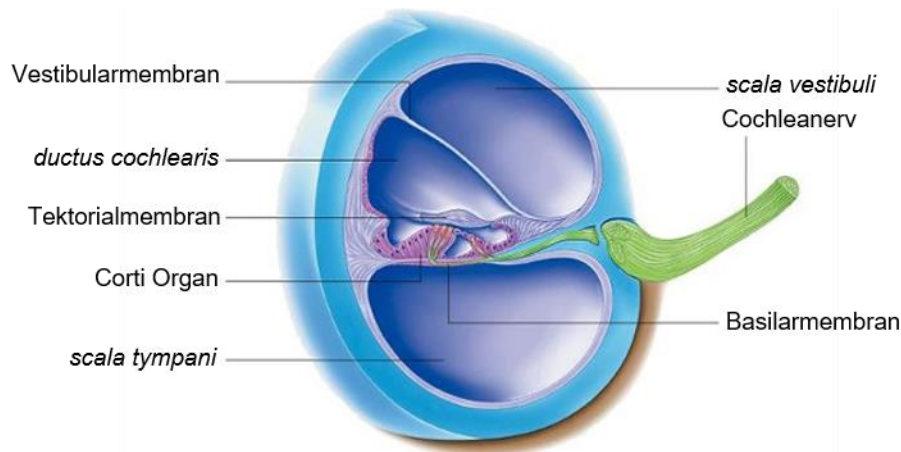


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Cochlea im Querschnitt. Die Cochlea besteht aus drei Kanälen: der *scala vestibuli*, der *scala tympani* und dem *ductus cochlearis*. Im *ductus cochlearis* befindet sich das Corti-Organ. Verändert nach Quelle [46]

Das Corti-Organ ist genauer in Abbildung 4 dargestellt. Neben einer schematischen Darstellung (links) ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines menschlichen Corti-Organ (rechts) gezeigt. In dieser sind die äußeren Haarzellen blau und die inneren Haarzellen rot eingefärbt. Über den Haarzellen, in Richtung der Tektorialmembran (lila) befinden sich die Stereozilien (Sinneshärchen), von denen die längsten in der Tektorialmembran verankert sind. In gelb sind die Spiralganglionneuronen und in grün die Basilarmembran eingefärbt. Die Stützzellen tragen die Sinnes- und Nervenzellen.^[7-9]

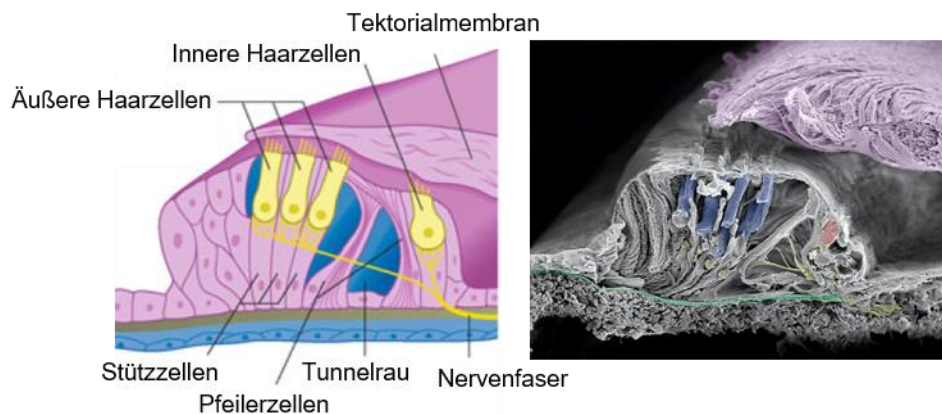


Abbildung 4: Links: Schematischer Aufbau des Corti-Organ. Verändert nach Quelle [7] Rechts: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines menschlichen Corti-Organ.^[48] Das Corti-Organ besteht aus den Haarsinneszellen, deren Stereozilien in der Tektorialmembran verankert sind und die mit den Spiralganglionneuronen verbunden sind.

Wird eine Schallwelle durch die Gehörknöchel auf das ovale Fenster übertragen, dann bildet sich in der *scala vestibuli* eine Wanderwelle aus.^[7,8,19] Diese besitzt ein Maximum, dessen Position abhängig von der Schallfrequenz ist. Durch das Maximum werden die Tektorial- und Basilarmembran ausgelenkt, wodurch eine Verformung der Stereozilien erfolgt. Für tiefe Frequenzen liegt das Maximum im Beginn der Cochlea (basilar) und für hohe Frequenzen im Ende (apikal).^[6,7,19] Die Auslenkung und Verformung des Corti-Organ wird durch die äußeren

Haarzellen verstärkt.^[19] Die inneren Haarzellen sind für die Signalaufnahme verantwortlich.^[19] Die Stereozilien sind durch *tip-links* miteinander verknüpft. Werden die *tip-links* infolge der Deformation gespannt, führt dies zur Öffnung von Ionenkanälen.^[7,48] Aus der Endolymphe können Kaliumionen in die Sinneszellen einströmen, was eine Depolarisation der Zellen zur Folge hat. Im Ruhezustand beträgt das Potential der äußeren Haarzellen etwa -70 mV und das der inneren Haarzellen etwa -40 mV. Strebt dieses Potential entgegen 0 mV, werden Calciumkanäle geöffnet. Das einströmende Calcium führt zur Ausschüttung von Neurotransmittern, die das Signal an die Spiralganglionneuronen (engl.: *spiral ganglion neurons*; SGNs) übertragen. Die SGNs bündeln sich zum Hörnerv, welcher die Signale an das Gehirn überträgt. Durch Wechselwirkungen der Neuronen untereinander findet eine Vorverarbeitung des Signals statt.^[6-9,49]

2.1.2 Aufbau und Funktion des Cochlea-Implantats

Wenn Teile des Ohres geschädigt sind, kann dies zu Schwerhörigkeit oder Taubheit führen. Etwa ein Fünftel der deutschen Bevölkerung leidet unter einer Beeinträchtigung der Hörfähigkeit. Davon weisen 2.3% große Schwierigkeiten auf und 0.6% besitzen kein Hörvermögen mehr (Anteile an der deutschen Gesamtbevölkerung, Stand 2010)^[5] Bei über 95% der Fälle liegt eine sensorische Taubheit vor. Die Haarsinneszellen im Innenohr sind derartig geschädigt, dass eine Umwandlung des Schalls in ein neuronales Signal gar nicht mehr oder nur noch teilweise stattfinden kann. Eine solche Schädigung kann das Resultat von Krankheiten, Geburtsfehlern oder Traumata sein.^[6,10]

Durch ein Cochlea-Implantat (CI) ist es möglich, das Hörvermögen teilweise wiederherzustellen und auch das noch vorhandene Resthörvermögen zu erhalten.^[6,50] In Abbildung 5 ist der schematische Aufbau des CIs gezeigt. Der äußere Teil besteht aus einem Mikrofon, einem Prozessor und einer Sendespule. Der Schall wird durch das Mikrofon aufgenommen und im Sprachprozessor verarbeitet. An dieser Stelle wird das Signal gefiltert, es werden Störgeräusche entfernt und es wird in Frequenzblöcke aufgeteilt. Das verarbeitete Signal wird über die Sendespule induktiv an den subkutanen Empfänger übertragen, der im Schädelknochen verankert ist. Von ihm werden die Signale an ein Elektrodenarray weitergeleitet, das in der Cochlea liegt.^[6,10,51,52]

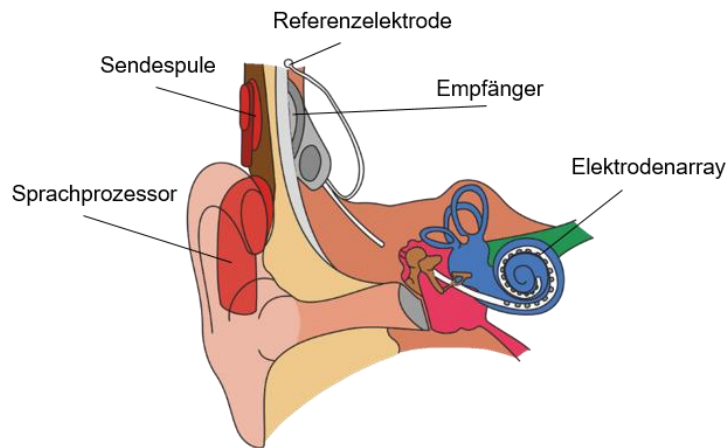


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Cochlea-Implantats. Das CI besteht aus einem äußeren Teil, der den Schall aufnimmt sowie verarbeitet und einem inneren Teil, welcher die elektrischen Impulse an die SGNs im Innenohr überträgt. Verändert nach Quelle [39,47]

Das Elektrodenarray des CIs besteht aus Platinkontakten, die in einer Siliconmatrix eingebettet sind. Die Kontakte können einzeln über Platindrähte angesteuert werden.^[11,14,52] Das Array liegt in der *scala tympani*.^[6,52] Ein schematischer Aufbau des Elektrodenarrays und seiner Lage im Innenohr ist in Abbildung 6 dargestellt. Über einen elektrischen Impuls, der von den Kontakten ausgeht, ist es möglich, in den SGNs ein Aktionspotential zu induzieren. Abhängig von der Erkrankung des Patienten gibt es Implantate mit verschiedenen Längen. Die Taubheit tritt häufig zuerst im basalen Teil der Cochlea auf. Um das Resthörvermögen im apikalen Teil zu nutzen, kann eine Elektrode nur teilweise eingesetzt oder ein Implantat mit einer kürzeren Elektrode verwendet werden.^[6,10,20,21,53]

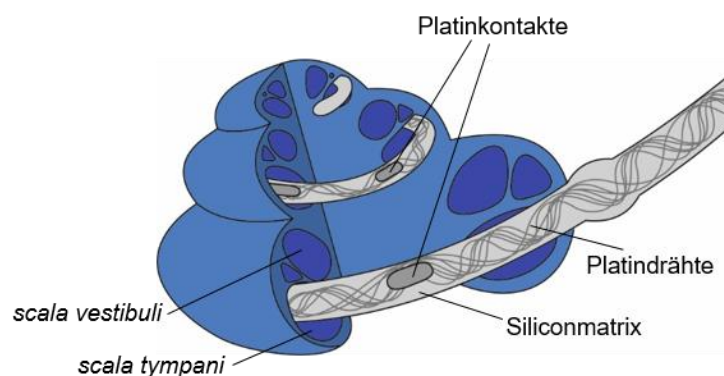


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Elektrodenarrays des CIs und seiner Lage in der Cochlea. Das Array besteht aus Platinkontakten, die in Silicon eingebettet sind. Die Platinkontakte sind über Platindrähte mit dem Empfänger verknüpft. verändert nach [54]

Die Aufgabe des CIs ist das Überbrücken der geschädigten Sinneszellen und eine direkte Reizung der Nervenzellen. Voraussetzung für die adäquate Funktionsweise sind ein vorhandener und intakter Hörnerv und Spiralganglionneuronen.^[6,10,12] Die Elektroden sind in der Lage, die SGNs entsprechend der Frequenz-Positions-Beziehung ortsaufgelöst zu reizen.^[55] Moderne Implantate besitzen bis zu 22 Kontakte, jedoch ist häufig nur die effektive

Nutzung von acht Kontakten möglich.^[13,14,56] Das Implantat ist dabei durch Streuung des Signals, das proportional zu der Stromdichte steigt und die daraus folgende nicht selektive Stimulation von SGNs begrenzt.^[16,19,56] Je höher der Abstand zwischen Elektrodenkontakt und dem zu stimulierenden Neuron, desto größer muss auch die Stromdichte sein.^[11,12,14] Die Leistungsfähigkeit eines CIs ist ausreichend um das Sprachverständnis unter ruhigen Bedingungen (hierfür werden etwa 4 auditorische Kanäle benötigt) wiederherzustellen.^[56] Die Sprachwahrnehmung neben einer Geräuschkulisse benötigt etwa 20 Kanäle^[12,56] und die Wahrnehmung von Musik über 30.^[12,51] Auch die Unterscheidung zwischen unterschiedlichen Sprechern benötigt zusätzliche Kanäle.^[16] Ein gesundes Ohr besitzt etwa 3 400 natürliche auditorische Kanäle, die sich aus 15 000 bis 22 000 Haarzellen zusammensetzen.^[14] Um die Leistungsfähigkeit des Implantats zu verbessern, ist es wünschenswert, die Anzahl der nutzbaren Kanäle zu erhöhen.^[11,56,57] Dabei ist neben der Therapie des erkrankten Innenohrs auch die Sicherung des Überlebens der SGNs auch und Reduktion des Insertionstraumas im Innenohr ein wichtiger Aspekt.

2.1.3 Forschungsbereiche Cochlea-Implantat

Rund um das Cochlea-Implantat gibt es viele Bereiche, an denen geforscht wird: Dabei wird an einer verbesserten Signalverarbeitung, an individualisierten und beschleunigten Diagnostiken und Behandlungen, verschiedenen Stimulationsprozessen aber auch dem Abbilden und Beobachten der ablaufenden Prozesse, sowie den Materialeigenschaften oder der Verwendung neuer Materialien gearbeitet. Auch die Medikation spielt eine wichtige Rolle, wobei dieser Aspekt näher in Abschnitt 2.1.4 diskutiert wird. Einige exemplarische Forschungsschwerpunkte sind im Folgenden aufgeführt:

Einer dieser Forschungsschwerpunkte behandelt den Bereich der Signalverarbeitung. So finden zum Beispiel Untersuchungen zur optimalen Prozessierung des Signals für alternative Reizungsmuster statt. Ein solches, alternatives Muster ist die Reizung der SGNs durch die gemeinsame Verwendung von zwei Elektrodenkontakten. Dadurch kann an einem Punkt zwischen diesen Kontakten eine maximale Stromdichte erreicht und an dieser Stelle die SGNs lokal gereizt werden. Dieses Maximum kann zwischen den beiden Kontakten beliebig verschoben werden. Die Verwendung einer solchen Methode ermöglicht es, mehr Frequenzbänder zu generieren, als physische Elektroden existieren.^[16] Auch die Verarbeitung der akustischen Signale unter Berücksichtigung der normalen auditorischen Abläufe ist ein Ansatz, um einen höheren Informationsgehalt an den Hörnerv zu übertragen^[58] Zu diesem Zweck ist es notwendig, Modelle zu entwickeln, die in der Lage sind eben jene natürlichen Prozesse abzubilden.^[59] Neue Kodierungsstrategien sind wichtig für ein verbessertes Sprachverständnis und haben bereits Erfolge erzielt. Die Anwendung der beschriebenen

Methoden resultiert in der Regel in einem erhöhten Energieverbrauch, sodass auch die Batterieforschung ein wichtiges Feld im Zusammenhang mit dem CI ist.^[10]

Andere Modelle, wie FADE (engl.: *framework for auditory discrimination Experiments*), beschäftigen sich mit der Modellierung der Hörfunktionen. Dies ermöglicht die individuelle Schwerhörigkeit in verschiedene Komponenten aufzuteilen und somit bessere Behandlungsstrategien anzuwenden.^[60] Auch der Einsatz von CAFPA (engl.: *common audiological functional parameters*) wird untersucht. Hierbei handelt es sich um die Verwendung weniger, aussagekräftiger Variablen, wie dem Audiogramm, Sprachtests, dem Tympanogramm oder otoakustischen Emissionen, die Rückschlüsse auf eine individuelle Diagnose zulassen. Aus dieser Diagnose ergibt sich die erfolgversprechendste Behandlung. Ein solches, computergestütztes System, würde die Behandlung erleichtern und sogar aufzeigen, welche Tests zur Differenzierung verschiedener Diagnosen am geeignetsten sind.^[17]

Um das Resthörvermögen zu nutzen, wird die sogenannte elektrisch-akustische-Stimulation (EAS) verwendet. Im Rahmen der EAS besteht die Möglichkeit, dass die Hörschwelle für akustische Reizung durch die elektrische Reizung angehoben werden kann und umgekehrt. Dieser Effekt wird als Maskierung bezeichnet. Das Verständnis und die Simulation solcher Maskierungseffekte sind wichtig um eine möglichst wirksame EAS zu entwickeln.^[61]

Im Rahmen der Implantation des Elektroden-Arrays ist ein möglichst atraumatisches Vorgehen wichtig um mögliches Resthörvermögen zu erhalten und auch zu nutzen. In diesem Sinne wird auch an kleineren und weicheren Elektroden geforscht. Darüber hinaus werden möglichst schonende Implantationstechniken näher in Augenschein genommen.^[20,53]

Zum Zweck einer atraumatischen Implantation, aber auch um die Distanz zwischen den Elektroden und den neuronalen Zellkörpern zu verringern werden sich selbstbiegende Elektrodenarrays untersucht. In der Anwendung befinden sich bereits vorgebogene Arrays, die über ein Führungsstilet verfügen, welches während der Implantation entfernt wird. Auf diese Weise ist aber kein durchgehendes anschmiegen an den *modiolus* realisierbar. Im Gegensatz dazu kann in die Siliconmatrix ein Hydrogel eingebettet werden, welches bei Kontakt mit der Perilymphe mit der Quellung beginnt, was wiederum zu einer Krümmung des Elektrodenarrays führt.^[14,18] Um darüber hinaus die Steifigkeit des Arrays zu verändern, wird an einem Einsatz von CNTs (engl.: *carbon nanotubes*) anstelle von Platindrähten geforscht.^[18] Ebenfalls wird an alternativen Elektrodenmaterialien oder -beschichtungen wie leitfähigen Polymeren, beispielsweise PEDOT gearbeitet.^[19]

Weitere Studien beschäftigen sich mit dem Abbilden der audiologischen Prozesse. Es kann zum Beispiel die Aktivität des Hörsystems und die der dazugehörigen Gehirnregionen über Positronemissionstomographie vor und nach einer Implantation untersucht werden. So können

auftretende Schwierigkeiten z.B. in Bezug auf das Sprachverständnis mit Implantat besser identifiziert und behandelt werden.^[62] Interessant ist auch die Abbildung von AEPs (engl.: *auditory evoked potentials*). Bei diesen handelt es sich um die Gehirnaktivität, welche der Verarbeitung audiologischer Signale zugrunde liegt. Durch die Messung und Auswertung der AEPs soll es zukünftigen CIs möglich sein, die Funktionsweise auf die Hörsituation anzupassen. Dies bedeutet zum Beispiel, welchem Sprecher, bei mehreren sprechenden Personen die Aufmerksamkeit des Nutzers gilt. Dazu können z.B. implantierte Elektroden^[63] oder außen aufgeklebte Elektroden (für die Elektroenzephalografie -EEG- beim herkömmlichen Hörgerät) verwendet werden.^[64]

Auch das Einbringen von Genen wird untersucht. Es wird dahingehend geforscht, die Expression von lichtsensitivem Channelrhodopsin in SGNs zu erzeugen. Werden die Zellkörper mit Licht bestrahlt, anstelle des herkömmlichen elektrischen Stimulus, dann führt dies zur Ausprägung des Aktionspotentials.^[3]

Zur Freisetzung von Wirkstoffen im Innenohr können Implantat-assoziierte Wirkstoff Freisetzungssysteme verwendet werden. Eine Möglichkeit umfasst die Beschichtung von Elektroden mit Hydrogelen oder leitfähigen Polymeren, in die Wirkstoffe eingelagert sind. Durch den Einsatz leitfähiger Beschichtungen ist, bei der Verwendung von geladenen Wirkstoffen, eine *on demand* Freisetzung möglich. Das angelegte Potential, erzeugt repulsive Kräfte zwischen der Elektrode und dem Medikament, wodurch letzteres elektrophoretisch freigesetzt wird. Häufig wird durch eine solche Beschichtung auch die Impedanz der Elektrode verringert.^[19,37-40] So wurden zum Beispiel von ASPLUND *et al.* PEDOT Beschichtungen auf neuronalen Mikroelektroden aus Platin verwendet, aus denen Dexamethasonphosphat freigesetzt wurde. Bei der Implantierung in lebendige Ratten, konnte bewiesen werden, dass mithilfe der *on demand* Freisetzung des Wirkstoffes, die Neuronen des Hippocampus der Tiere näher am Implantat lokalisiert sind.^[37] Solche Polymerbeschichtungen können auch auf nanostrukturiertes Platin aufgebracht werden, wodurch die Adhäsion verbessert wird. Durch diese Beschichtung, ist auch eine Anwendung des Materials als Freisetzungssystem denkbar.^[41] Ein weiteres Beispiel ist die Verwendung von Polypyrrol-beschichteten Elektroden, welche den Wachstumsfaktor NT-3 freisetzen. Derartig beschichtete Implantate wurden von RICHARDSON *et al.* in die Cochlea von Meerschweinchen eingesetzt. Hierbei wurde eine leichte Verbesserung der neuronalen Dichte hervorgerufen.^[38] Ein weiteres Beispiel der Implantat-assoziierten Freisetzung von Medikamenten sind integrierte mikrofabrizierte Systeme. Der Nachteil solcher Systeme liegt häufig in der Verwendung zusätzlicher Bauteile wie Pumpen, Hähne und Verbindungen nach außen. Durch die höhere Komplexität des Implantates bestehen die Gefahren höherer Ausfallraten, stärkerer Gewebereaktionen und auch das Infektionsrisiko des Patienten steigt.^[21,39] So wurde zum Beispiel der Hohlraum eines Implantates genutzt, der bei der Verwendung eines Stiletts zur Krümmung des

Elektrodenarrays schon vorliegt. An diesen Kanal wurde eine miniosmotische Pumpe angeschlossen, mit welcher ein *drug delivery* realisiert wurde.^[42] Eine weitere Methode ist die Erzeugung Kavitäten im Implantat in unmittelbarer Nähe zu den Elektrodenkontakten. Diese Öffnungen werden mit einem Hydrogel befüllt, in welchem sich der Wirkstoff befindet. Das Freisetzungverhalten hängt dabei von der Geometrie der Öffnungen und der Zusammensetzung des Hydrogels ab.^[43,44] Ein weiterer Ansatz ist die Einarbeitung des Medikaments in die Silikonmatrix. Voraussetzung für diesen Ansatz sind die Mischbarkeit von Silikon und Wirkstoff, die Stabilität des letzteren während des Einarbeitens und auch das eine Abgabe wieder möglich ist. Auch die Eigenschaften des Silikons sollten über die Einlagerung und Abgabe hinweg unverändert bleiben.^[44]

In der Arbeitsgruppe BEHRENS wird außerdem die Möglichkeit untersucht, neuronale Leitstrukturen aus biodegradierbaren Polymeren auf die Oberfläche des Elektrodenarrays aufzubringen. Weiterführend ist es möglich, diese Fasern mit verschiedenen Wirkstoffen auszurüsten, welche einen positiven Effekt auf das Auswuchsverhalten von Dendriten zeigen.^[65] Darüber hinaus wurden Elektrodenbeschichtungen aus nanoporösen Platin und nanoporösen Kohlenstoffmaterialien hergestellt, welche einerseits eine verringerte Impedanz aufweisen und andererseits als Medikamentenfreisetzungssystem genutzt werden können.^[32,66] Auch das Aufbringen von nanoporösen Silica-Nanopartikeln und deren Einbettung in die Siliconmatrix zum Zweck der Freisetzung von Wirkstoffen wurde untersucht.^[26,27]

2.1.4 Medikation des implantierten Innenohrs

Das Cochlea-Implantat eröffnet die Möglichkeit, im Rahmen der Implantation ein Wirkstoff-Freisetzungssystem in das Innenohr einzubringen.^[21] Dabei hat eine lokale Anwendung den Vorteil, dass eine erhöhte Bioverfügbarkeit gegeben ist und die systemischen Nebenwirkungen gering gehalten werden.^[21,67–70] Dies ist auch darauf zurückzuführen, dass eine Blut-Labyrinth-Schranke, ähnlich der Blut-Hirn-Schranke, existiert, wodurch systemisch verabreichte Medikamente nur in einem geringen Maße das Innenohr erreichen.^[20,68–70]

Die Medikation eines implantierten Innenohrs lässt sich in drei Bereiche unterteilen: Behandlung des Implantationstraumas, Behandlung der postoperativ voranschreitenden Degeneration der SGNs und der Unterstützung, bzw. Regeneration des auditorischen Systems.^[20]

Behandlung des Implantationstraumas

Ein durch die Implantation erzeugtes Trauma kann verschiedene Ursachen haben. So kann sowohl ein mechanisches Trauma, oxidativer Stress als auch eine Entzündungsreaktion zur Apoptose oder Nekrose der betroffenen Zellen führen. Um vor allem das mechanische Trauma möglichst gering zu halten, sollte die Implantation nicht tiefer als notwendig sein. Außerdem

können neuartige Implantationstechniken oder Implantatdesigns angewandt werden.^[20,53,67] Des Weiteren kann das Trauma im Anschluss an die Implantation medikamentös behandelt werden. Zu diesem Zweck werden häufig Glucocorticoide,^[21,67,68] Triamcinolone^[21] oder Apoptose-Inhibitoren eingesetzt.^[20,67,68]

Glucocorticoide können die Gewebekonstruktion zwischen dem Implantat und den neuronalen Zellkörpern unterbinden und die damit einhergehende Impedanzsteigerung reduzieren.^[71] Sie wirken auch der postoperativen Entzündung entgegen^[71] und können einen protektiven Einfluss auf Haarzellen und SGNs haben. Folglich ist die durch das Trauma verursachte Hörschwelle, insbesondere im hochfrequenten, bzw. basalen Bereich, verringert.^[21,71] Jedoch ist die langfristige Wirksamkeit von Steroiden im Innenohr fraglich.^[21,67]

Ein häufig verwendetes Beispiel für die Glucocorticoide ist Dexamethason (DMS). Es gehört zur Familie der Steroide und wird häufig zur Behandlung von SSNHL (engl.: *sudden sensorineural hearing loss*), der Menière Krankheit, autoimmunen Innenohr-Erkrankungen oder Tinnitus eingesetzt.^[21,67,68] Für eine bessere Löslichkeit in Wasser wird in der Regel Dexamethasonphosphat eingesetzt, welches in das biologisch wirksame Dexamethason metabolisiert wird.^[21,67] Bezüglich der Spiralganglionneuronen ist es in einem Konzentrationsbereich zwischen 10^{-12} bis 10^{-4} mol·mL⁻¹ nicht toxisch. Es verbessert darüber hinaus auch mit einem Maximum bei einer Konzentration von 10^{-9} mol·mL⁻¹ die Viabilität der SGNs signifikant.^[71]

Die Behandlung des Insertionstraumas ist insbesondere für den Erhalt des Resthörvermögens wichtig, das im Anschluss in der elektrisch-akustischen Stimulation genutzt werden kann.^[21]

Behandlung der Degeneration nach der Implantation

Im Anschluss an die Implantation besteht die Möglichkeit, dass die Degeneration des auditorischen Systems weiter voranschreitet. Dies kann zum einen in der Anwesenheit der Elektrode oder durch das weitere Voranschreiten der Krankheit, welche den Hörverlust ursprünglich ausgelöst hat, begründet sein.^[20] Häufig tritt neben dem bereits erwähnten akutem Trauma auch eine verzögerte Traumakomponente auf.^[72] Auch hier spielen die Entzündung und Fibrose, sowie der oxidative Stress eine Rolle. Je nach Krankheitsbild muss an dieser Stelle die Behandlung angepasst werden.^[20] So können Steroide,^[21,71] neurotrophe Faktoren,^[21,42] Peptide,^[72] aber auch Antioxidantien angewandt werden.^[20,69] Um die Gewebekonstruktion zu unterdrücken, können neben Steroiden auch weitere, für Fibroblasten antiproliferative, Wirkstoffe verwendet werden.^[71]

Im Rahmen des verzögerten Traumas spielt oxidativer Stress und als dessen Folge Apoptose eine wichtige Rolle. In der Signalkaskade sind spezielle Proteine involviert, an die synthetische, inhibierende Peptide binden können, wodurch die Signalkaskade des oxidativen Stresses unterbunden wird. Im Tierversuch konnte durch den Einsatz solcher Peptide die

Wirkung eines akustischen Traumas oder eines ototoxischen Antibiotikums, aber auch der Einfluss eines verzögerten Insertionstraumas unterbunden werden.^[72]

Ist der Hörverlust durch ototoxische Substanzen wie cis-Platin (Krebsbehandlung) oder auch aminoglycosidische Antibiotika verursacht, spielt häufig auch der oxidative Stress eine Rolle.^[69] Cis-Platin erzeugt durch die Aktivierung eines Enzyms (Nox-3) reaktive Sauerstoffspezies, die zur Apoptose führen. Die Verwendung von Antioxidantien wie Methionin oder Thioharnstoff oder auch Substanzen die Platin binden können, z.B. Natriumthiosulfat, schützt das Innenohr.^[69] Aminoglycoside können durch eine Reaktion mit vorhandenem Eisen radikalischen Sauerstoff erzeugen. Dies kann durch Chelatbildner, aber auch Steroide (z.B. DMS) unterbunden werden.^[69]

Unterstützung und Regeneration des auditorischen Systems

Die Haarzellen eines gesunden Innenohres sind in der Lage neurotrophe Faktoren zu produzieren. Diese Faktoren beeinflussen das Überleben der SGNs und deren Anbindung an die sensorischen Zellen. Die Zerstörung des Corti-Organs hat zur Folge, dass diese Faktoren nicht mehr produziert werden und keine Reizung der Neuronen mehr stattfindet. Somit degenerieren die Nervenzellen.^[12,20,69] Schematisch ist dieser Prozess in Abbildung 7 gezeigt. Die Degeneration führt über das Zurückbilden der Neuriten bis hin zum Verlust von Zellkörpern.^[12]

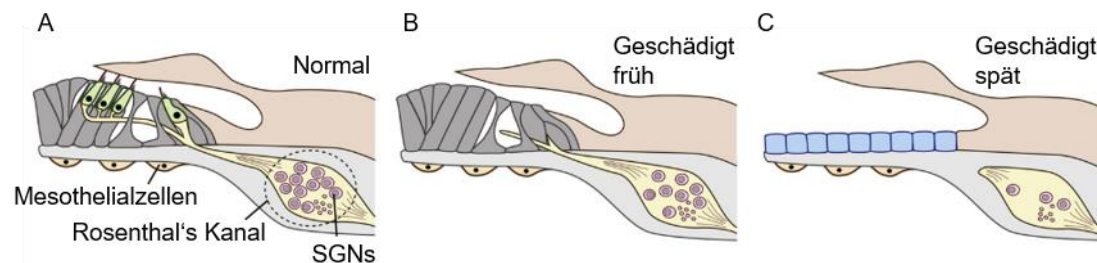


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Degeneration der Neuronen. Im gesunden Corti-Organ liegen die SGNs verknüpft mit den Haarzellen vor (A). Bei Verlust der Haarzellen, bilden sich die Neuriten zurück (B) und bei einem Voranschreiten der Schädigung kann es dazu kommen, dass sich die Zellkörper zurück bilden (C). ^{Verändert nach [12]}

In einem CI-implantierten Ohr werden Neuronen durch die elektrische Stimulation zur Produktion von endogenen Faktoren angeregt. Außerdem produzieren verbliebene sensorische Zellen ebenfalls endogene Faktoren. Im Einzelfall kann es sein, dass diese Produktion endogener Faktoren ausreichend ist, dennoch unterstützt eine Medikation mit neurotrophen Faktoren die Regeneration und Erhaltung der SGNs.^[10,20,67,73] Einerseits wird dadurch das Überleben der Neuronen, die reduzierte Myelinierung und deren Fähigkeit zu feuern verbessert, andererseits ist auch ein Auswachsen von Dendriten möglich, was die Anbindung der Neuronen an die Elektrodenoberfläche verbessern kann und die spatiale Selektivität erhöht.^[12,19,20] Zwar ist beim Menschen die Funktionalität des Implantates nur bei einer stark

verringerten Anzahl der SGNs gefährdet, doch ist es hilfreich die noch vorhandenen Neuronen zu unterstützen und zu erhalten.^[12,20,21,69,71] Hierzu können verschiedene Neurotrophine wie BDNF (engl.: *brain derived neurotrophic factor*), NT-3 (Neurotrophin 3), FGF-1 (engl.: *fibroblast growth factor*), LIF (engl.: *leukemia inhibitory factor*), GDNF (engl.: *glia cell line derived neurotrophic factor*) oder NGF (engl.: *nerve growth factor*) genutzt werden.^[12,19–21,42,69,71,73]

Zum einen können diese Faktoren eine Protektivität für Haarzellen bei ototoxischen Bedingungen zeigen und zum anderen eine erhöhte Überlebensrate der SGNs und sogar neuritisches Wachstum nach sich ziehen.^[12,21,69,71] Die Wirksamkeit von Neurotrophinen kann durch die Verwendung andauernder elektrischer Stimulation gesteigert werden.^[69]

Ein häufig verwendetes Neurotrophin ist BDNF. Im Zellversuch hat es einerseits einen protektiven Effekt, bzw. eine erhöhte Überlebensrate^[19,21,71] und andererseits eine Aussprossung von Neuriten zur Folge.^[21] Die Wirkung von BDNF blieb, abhängig vom Fall, nach der Behandlung erhalten oder es zeigte sich eine erneute Degeneration, die z.T. schneller verlief als in einem unbehandelten Ohr.^[69]

Weiterhin besteht auch die Möglichkeit über das Einbringen von RNA oder Genen in die Cochlea, die Expression von Genen zu beeinflussen und dadurch z.B. genetisch bedingten Hörverlust zu therapieren.^[21,69] Eine weitere Möglichkeit stellt das Einbringen von Stammzellen dar, welche zu „neuen“ sensorischen oder neuronalen Zellen differenzieren. Auch die Transdifferenzierung von nicht sensorischen Zellen zu Haarzellen (z.B. über die Behandlung mit Atoh1) ist eine Option.^[20,21,68,69] Gen- und Stammzellentherapien sind zwar eine vielversprechende Möglichkeit, das Innenohr wieder zu regenerieren, jedoch ist es beim derzeitigen Stand der Forschung noch problematisch die richtigen Zellen oder Bereiche zu adressieren.^[21,69]

2.2 Poröse Platinbeschichtungen

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit dem Aufbau von porösen Edelmetallbeschichtungen, mit besonderem Hinblick auf Platinsysteme in Bezug auf ihre biomedizinische Anwendung.

Die Verwendung von porösen Platinsystemen bietet die Möglichkeit, die geometrische Fläche einer Elektrode, bei unveränderter Impedanz, zu verringern.^[30,74] Abhängig von der Anwendung werden neben Platin auch andere Edelmetalle wie z.B. Gold oder Übergangsmetalle wie z.B. Nickel untersucht. Ein mögliches Anwendungsgebiet der porösen Edelmetallmaterialien sind Mikro- und Nanoelektroden. Durch die vergrößerte Oberfläche ist es möglich, die Sensitivität und das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.^[30,31,75–77] Solche Systeme sind besonders attraktiv für Biosensoren bei der *in vivo*-Anwendung.^[31,75,76] Als Beispiel hierfür können unter anderem der Nachweis von Glucose^[75,78,79] aber auch größerer

Biomoleküle, wie C-reaktives Protein^[77] oder BDNF^[80] genannt werden. Neben solchen detektierenden Elektroden sind dabei auch reizende Elektroden, wie im CI, von Interesse. Weiterhin stellen poröse Edelmetallelektroden eine Möglichkeit dar, die Effizienz verschiedener Brennstoffzellen, aufgrund der vergrößerten Oberfläche und dem dadurch erhöhten Umsatz, zu steigern^[30,31,35,75,76] Auch im Bereich der Katalyse finden poröse Systeme vielversprechende Anwendungen.^[30,33,35,81–83] Hier wurden zum Beispiel die Oxidation von Methanol^[33,83], die Elektronentransferreaktion zu Biomolekülen wie Hämoglobin^[81] oder die Elektrooxidation von NADH^[76] untersucht.

Für die beschriebenen Anwendungen ist es wichtig, dass die Poren interkonnektiert sind, sodass der Massentransport der Reaktanten oder des Elektrolyten zu der Metalloberfläche gewährleistet ist. Häufig kommen hierarchische Porensysteme zum Einsatz, wobei große Poren (Meso- und Makroporen) Raum für die Diffusion der Produkte und Edukte bieten, während kleine Poren (Mikro- und Mesoporen) die Reaktionsräume bilden.^[30,34,35,76,82,83] Durch die Optimierung des Porensystems im Hinblick auf seine Anwendung kann die Leistungsfähigkeit des Materials gesteigert werden.^[34,82,84]

Die porösen Systeme werden gemäß ihres Porendurchmessers nach IUPAC in mikroporöse (Durchmesser < 2 nm), mesoporöse (2 nm < Durchmesser < 50 nm) und makroporöse (Durchmesser > 50 nm) Materialien unterteilt.^[82] Neben dieser Einteilung wird auch von nanoporösen Materialien gesprochen, wenn die Pore in mindestens einer Dimension kleiner als 100 nm ist.^[85]

2.2.1 Methoden zur Herstellung poröser Metallfilme

Es gibt eine Vielzahl an Methoden zur Herstellung poröser Metalle. Generell lassen diese sich in vier Kategorien unterteilen: Beschichtung poröser Metalle, Nanopartikel-basierte, selbsttragende und Substrat-basierte Methoden.^[74] Bei der Beschichtung poröser Metalle mit einem weiteren Metall, ist eine poröse Basisstruktur notwendig, die durch eine der anderen genannten Möglichkeiten erzeugt werden kann. Die Reaktionsführung kann entweder elektrochemisch oder ohne ein externes Potential verlaufen. Der Vorteil liegt darin, dass besondere katalytische Eigenschaften erzeugt werden können und nur wenig des beschichtenden Materials benötigt wird, sodass Kosten einspart werden können.^[74,83,86] Für den Aufbau von Nanopartikel-basierten Systemen werden zuerst Nanopartikel in der gewünschten Größe und Geometrie synthetisiert. Diese können in Form einer Tinte (welche Lösungsmittel und Bindermoleküle beinhaltet) auf eine Substratoberfläche aufgebracht werden. Um hierarchische Porosität herzustellen, können auch binderfreie Methoden, wie die Verwendung von harten Templaten (näher erläutert bei den Substrat-basierten Methoden) oder CO₂ als dynamisches Templat eingesetzt werden.^[74,82,87,88] Die selbsttragenden und substrat-basierten Methoden werden im Folgenden ausführlicher erklärt:

Aufbau von selbsttragenden Elektroden

Bei dieser Art der Synthese sind keine Vorläuferverbindungen, Additive oder Nachbehandlungen notwendig. Respektive werden lediglich das Elektrodenmaterial und eine Reaktionslösung benötigt, wodurch diese Methoden vergleichsweise kosteneffizient sind. Es können Legierungsbestandteile selektiv entfernt oder Wasserstoffgasblasen als dynamisches Templat verwendet werden.

Das **Herauslösen von Legierungsbestandteilen** (engl.: *dealloying*) ist eine Methode, bei welcher aus einer Zweikomponentenlegierung ein Bestandteil selektiv gelöst wird. Das Porensystem ist dadurch über das Verhältnis der beiden Komponenten einstellbar. So kann aus einer Gold-Silber-Legierung Silber selektiv mit Salpetersäure gelöst werden, sodass ein dreidimensional verknüpftes Porensystem im Gold zurückbleibt. Wird auf dieses poröse Gold erneut Silber aufgebracht, kann durch eine thermische Behandlung eine feste Lösung erzeugt werden, welche das Porensystem des Goldes aufweist. Nun ist es möglich durch erneutes Ätzen weitere Poren in das System einzubringen. Sofern der Silberanteil in diesen Schritten passend gewählt wurde, ist es möglich ein hierarchisches Porensystem mit Makroporen im ersten und Mesoporen im zweiten Schritt aufzubauen.^[84,89] Im Rahmen dieser Methode sind für Platin verschiedene Legierungen verwendbar, zu welchen unter anderem Pt-Cu,^[90,91] Pt-Si,^[79] Pt-Ag,^[92] Pt-Ni^[93] oder Pt-Al^[94] gehören. Darüber hinaus können binäre Systeme wie Pt-Au oder Pt-Ni durch die Verwendung der ternären Legierungen Pt-Au-Ag,^[95] Pt-Au-Cu^[96] oder Pt-Ni-Si^[97] dargestellt werden.

Weiterhin kann **Wasserstoff als dynamisches Templat** genutzt werden. Hierbei wird eine Goldoberfläche einem gepulsten Potential in Natriumhydroxid-Lösung ausgesetzt. Bei -0.8 V wird Goldoxid geformt, welches bei 5 V wieder reduziert wird. Es entstehen Goldatome, -cluster und -nanopartikel die durch die zeitgleich entstehenden Wasserstoffblasen angeordnet werden. Mit dem Voranschreiten des Prozesses, werden die Poren erst zwei- und dann dreidimensional verknüpft und es steigt der Porendurchmesser. Sobald die Wasserstoffentwicklung während des Verfahrens unterdrückt wird entstehen nur Nanoporen. Da die Natriumhydroxid-Konzentration die Größe der Wasserstoffblasen beeinflusst, nimmt diese auch Einfluss auf die Porengröße.^[98] Weiterhin ist es auch möglich, die Wasserstoffgasentwicklung während einer Metallabscheidung, wie z.B. bei Kupfer, zu nutzen, um ein poröses System aufzubauen.^[99]

Aufbau von substratbasierten Elektroden

Sofern das poröse Material auf eine bereits bestehende Oberfläche aufgebracht wird, ist die Methode Substrat-basiert. Es können entweder templatfreie Ansätze sowie harte oder weiche Template verwendet werden. Neben der häufigen Verwendung eines externen Potentials zur Reduzierung des Präkursors (siehe Abschnitt 2.2.3) ist es auch möglich, eine thermische

Zersetzung des Präkursors herbeizuführen, diesen chemisch zu reduzieren, galvanisch auszutauschen oder chemisch über die Gasphase abzuscheiden (engl.: *chemical vapour deposition*; CVD).^[74] Im Rahmen der **thermischen Zersetzung** können zum Beispiel vorgeheizte Keramiksubstrate über ein Elektrosprüh-Verfahren mit einer Präkursorlösung beschichtet werden. So entsteht zum Beispiel durch die Verwendung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ oder PtCl_4 ein mikroporöses System.^[100] Des Weiteren können auch Metalloxalate thermisch behandelt werden. Dabei entsteht abhängig vom Metallkation das resultierende Metallcarbonat (Ca^{II} , Ba^{II} , Sr^{II}), Metalloxid (Mg^{II} , Mn^{II} , Fe^{II} , Zn^{II} , Sn^{II}) oder Metall (Co^{II} , Ni^{II} , Cd^{II} , Pb^{II}). Wurde das Oxalat in eine Templatstruktur, wie zum Beispiel einen kolloidalen Polystyrol-Kristall abgeschieden, weist das resultierende Material ein Porensystem auf. Hier ist zu beachten, dass durch die erhöhten Temperaturen eine Schrumpfung desselben zu verzeichnen ist.^[101,102] Für Nickeloxid konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz einer reduzierenden Wasserstoffatmosphäre und erhöhten Temperaturen wieder das Metall erzeugt werden kann. Dieses Konzept ist prinzipiell auf viele weitere poröse Metalloxide übertragbar.^[102] Hier wird bereits die **chemische Reduktion** eines Materials angewandt. Weitere Möglichkeiten sind die Verwendung von Hydrazin in einer wässrigen Umgebung^[74] oder der Polyol-Prozess, bei welchem ein Polyol (z.B. Ethylenglycol) als Reduktionsagens und Lösungsmittel wirkt.^[103,104] Ähnlich zu diesem Prozess ist auch der **galvanische Austausch**, bei dem ebenfalls ein Präkursormaterial reduziert wird. Jedoch wird an dieser Stelle eine poröse Metallstruktur, die unedler als das entstehende Material ist, als Reduktionsmittel verwendet. Zeitgleich wird die Metallstruktur oxidiert und somit gelöst sowie der Präkursor reduziert und folglich abgeschieden.^[105,106] Im Rahmen der **CVD** wird eine molekulare Vorläuferverbindung (z.B. Platin(II) Acetylacetonat) an einem Substrat zersetzt, sodass eine poröse Struktur entstehen kann.^[107]

Im Rahmen einer **templatfreien Synthese** ist es für den Aufbau eines Porensystems entscheidend, die Nukleation und das Wachstum kontrollieren zu können. Beispielsweise können im Rahmen der Elektrodeposition über verschiedene Pulse die Nukleation und das Wachstum gesteuert und die Porosität der entstehenden Struktur eingestellt werden.^[74] Die gepulste Elektrodeposition wird in Abschnitt 2.2.3 näher erläutert.

Als **weiche Template** werden Strukturen bezeichnet, die sich in der Präkursorlösung durch Tenside ausbilden.^[35,36] Hierbei können ionische Tenside, wie Natrium Dodecylsulfat^[36] oder nichtionische Tenside, wie Pluronic® F127^[32] oder Brij58^[78] Anwendung finden. Derartige Tenside können Micellen an Oberflächen (und in Lösung) ausbilden. Dabei können verschiedene grundlegende Formen, nämlich Sphären, Zylinder oder Doppellagen, gebildet werden, die in Abbildung 8 gezeigt sind.^[36]

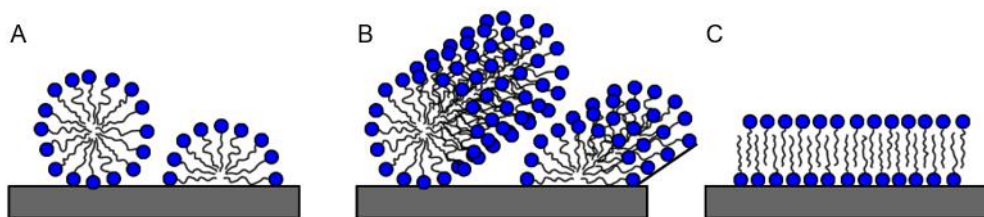


Abbildung 8: Anordnungsmöglichkeiten von tensidischen Molekülen auf einer Oberfläche. Hier dargestellt sind: Sphären und Hemisphären (a), Zylinder und Hemizylinder (b) und Doppellagen (c).^{Verändert nach Quelle [36]}

Aufgrund ihrer Oberflächenaktivität liegen Tenside an einer Oberfläche in einer größeren Konzentration vor als in Lösung. Gemäß dessen kann die Form der lyotropen Flüssigkristalle an der Oberfläche andere Strukturen als in der Lösung bilden. Weiterhin ist die Struktur von der Ladung der Oberfläche und somit bei einer elektrochemischen Deposition auch vom verwendeten Potential abhängig.^[36] Da das Metall außerhalb der Micellen abgeschieden wird, ist das entstehende Porensystem deren Replik.^[35,36]

Neben weichen Templaten können auch **harte Template**, bei welchen es sich um poröse Strukturen handelt, in deren Poren außerdem ein Metall abgeschieden werden kann, verwendet werden. Solche porösen Strukturen können durch Polymer-Gele^[101,108], Silica-^[33,75–77,81,82,109] oder Polymer-Partikel^[30,33,34,76,82,109,110], Membranen wie anodisiertes Aluminiumoxid^[84,111] aber auch Bakterien (am Beispiel von Silica)^[112] aufgebaut werden. Der Vorteil dieses Prozesses ist, dass das Porensystem des Metalls in Größe und Ausdehnung genau über die Templatstruktur einstellbar ist. Diese müssen allerdings zunächst als Festkörper abgeschieden werden. Hierbei entstehen häufig Strukturen die hoch geordnet sind und aufgrund ihrer Ähnlichkeit zum natürlichen Edelstein als Opal bezeichnet werden.^[113] In Abbildung 9 ist der schematische Ablauf einer solchen Synthese dargestellt. Zunächst wird in die poröse Struktur des Opals das Metall abgeschieden und im Anschluss das Templat entfernt.^[82,109]

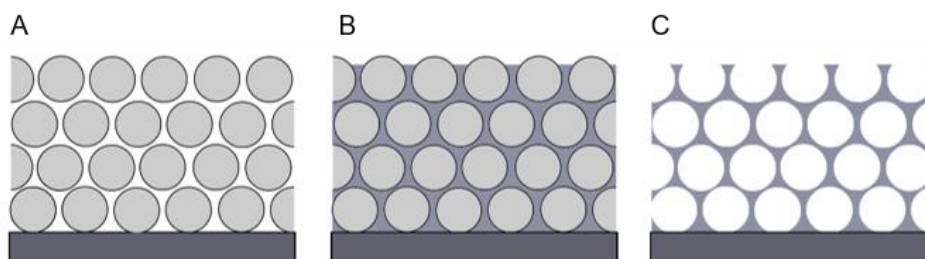


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Synthese eines porösen Metallsystems unter der Verwendung eines künstlichen Opals. Die Partikel werden zur Templatstruktur angeordnet (A), anschließend wird das Metall in die Zwischenräume dieser Struktur abgeschieden (B) und im letzten Schritt das Templat entfernt (C).^{Verändert nach Quelle [114]}

Vorteilhaft an dieser Methode ist ihre Vielfältigkeit, da durch die geeignete Wahl des Templates Poren von einigen Nanometern bis in den Mikrometerbereich realisiert werden können.^[74,109] Darüber hinaus können neben Metallen auch poröse Strukturen aus leitfähigen

und nicht leitfähigen Polymeren, Halbleitern oder Oxiden aufgebaut werden.^[31,33,109,114,115] Mehrere Methoden zum Aufbau von Opalstrukturen mit unterschiedlichen zugrunde liegenden Mechanismen finden Verwendung. Diese werden im folgenden Abschnitt weiter ausgeführt.

2.2.2 Methoden zur Herstellung von Opalstrukturen

Synthetische Opale bieten verschiedene Anwendungsmöglichkeiten neben der Verwendung als Templatmaterial. Die dreidimensionale Strukturierung ermöglicht es, die winkelabhängige Propagation von Licht zu beeinflussen und somit BRAGG-Reflexionen zu erzeugen. Hierbei ist ein hoch geordnetes System entscheidend, außerdem muss die Strukturierung im Bereich des sichtbaren Lichtes liegen. Durch diesen gezielten Aufbau können photonische Bandlücken erzeugt werden. Solche Opale werden als photonische Kristalle bezeichnet.^[33,113,116–121] Werden kleinere Primärpartikel verwendet, ist auch eine Wechselwirkung mit UV-Licht oder Röntgenstrahlung denkbar.^[121] Außerdem ist auch eine Anwendung als Speichermedium möglich, denn theoretisch könnte eine zweidimensional geordnete Struktur aus Partikeln mit einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ $100\ \text{Mbit}\cdot\text{cm}^{-2}$ speichern.^[116,122] Auch als Trägermaterial im Sensorikbereich können opalartige Strukturen eingesetzt werden.^[76,113]

Um die Primärpartikel in einen geordneten Festkörper zu bringen, können verschiedene Mechanismen ausgenutzt werden. Am häufigsten werden die Sedimentation^[113,117,121] oder die konvektive Selbstanordnung^[113,118,120–122] genutzt. Es können aber auch die Bildung von Polymergelen,^[108,115] Durchflusszellen,^[114,120,121] das Anordnen auf einer flüssigen Metallphase^[120,122] oder die elektrostatisch induzierte Kristallisation^[116] verwendet werden. Auf die Mechanismen der Sedimentation und der konvektiven Selbstanordnung wird im Folgenden näher eingegangen.

Die Triebkraft der **Sedimentation** ist die Gravitation. Die dispergierten Partikel sinken langsam zu Boden und haben dort über lange Zeiträume die Möglichkeit, die thermodynamisch stabilste Struktur zu bilden, welche die *fcc* (engl.: *face centered cubic*) ist.^[113] Voraussetzungen für die Sedimentation sind, dass die Partikel groß genug zum Absinken sind, die Geschwindigkeit aber hinreichend gering ist, dass sich ein geordnetes System bilden kann. Für Polystyrolpartikel in Wasser bedeutet dies, dass die Partikel einen Durchmesser zwischen 300 nm und 550 nm aufweisen müssen.^[117] Der Vorteil der Sedimentation besteht in der Simplizität der Methode. Jedoch treten häufig Defekte, wie Dislokalisierungen, Stapelfehler und Korngrenzen, auf. Die entstehenden Materialien weisen eine Vielzahl an Domänen auf, sie sind polykristallin.^[113,117,121] Ein weiterer Nachteil ist die Dauer der Sedimentation, da Zeiträume von mehreren Tagen bis zu einigen Wochen notwendig sein können.^[118]

Im Gegensatz zur Sedimentation, ist die **konvektive Selbstanordnung** ein schnellerer Prozess, der einerseits auf der Verdampfung des Lösungsmittels und andererseits auf der

Bewegung des Meniskus über das Substrat basiert. Die Partikel werden durch den Fluss des Lösungsmittels und durch Kapillarkräfte angeordnet. Werden zwei Partikel auf einer Substratoberfläche in einem Flüssigkeitsfilm betrachtet, treten bei Verdampfung dieses Films Kapillarkräfte zwischen den Partikeln auf. Diese Kapillarkräfte sorgen dafür, dass die Partikel einen möglichst geringen Abstand zueinander einnehmen. Dies ist schematisch in Abbildung 10 gezeigt. Die Kapillarkräfte führen in einer zweidimensionalen Struktur zu einer hexagonalen Anordnung der Partikel.^[113,120–122]

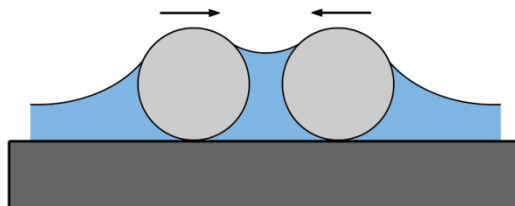


Abbildung 10: Kapillarkräfte zwischen zwei Partikeln in einem dünnen Flüssigkeitsfilm. Die Partikel nehmen einen möglichst geringen Abstand ein. Verändert nach [113]

Auch in einem dreidimensionalen System treten diese Kapillarkräfte und folglich ein möglichst geringer Abstand zwischen den Partikeln zueinander auf.^[113,120] Hierbei ist durch die Kapillarkräfte keine Stapelung der Schichten bevorzugt. Durch den schnellen Ablauf haben die Partikel nicht ausreichend Zeit sich in der thermodynamisch stabilsten Form, der *fcc*, anzuordnen. Laut NORRIS *et al.* geschieht die Stapelung dennoch bevorzugt in der *fcc*-Struktur. Werden zwei übereinanderliegende Schichten betrachtet, dann gibt es Poren, die durch die zweite Schicht blockiert werden, und Poren, die offen liegen. Das Lösungsmittel fließt bevorzugt durch die offenen Poren und dirigiert somit auch dispergierte Partikel an diese Positionen, was eine ABC-Stapelung begünstigt. Daher tritt gerade bei einer schnellen Verdampfung und dem daraus resultierenden hohen Lösungsmittelfluss die *fcc* auf.^[113] Jedoch sind auch Polytypen der Stapelung sowie primitiv kubische Anordnungen zu beobachten.^[123] An der Oberfläche der Dispersion, vor allem im Bereich des Meniskus verdampft das Lösungsmittel, wodurch ein stetiger Nachtransport von Lösungsmittel und Partikeln in diese Regionen stattfindet. Dadurch akkumulieren die Partikel in diesen Bereichen. Wird durch die Verdampfung der Lösungsmittelfilm im Meniskus ausreichend dünn, treten die oben beschriebenen Kapillarkräfte auf. Auch in der Nähe der Oberfläche der Lösung steigt die Partikelkonzentration. Ist der Sog durch das verdampfende Lösungsmittel stärker als die BROWNSche-Bewegung der Partikel, findet auch hier ein Anordnen der Partikel statt. Wird nun der Meniskus über die Substratoberfläche bewegt (bedingt durch die Verdampfung oder eine gezielte Bewegung wie beim *dip-coating*), werden diese vorgeordneten Partikel in den Bereich des Meniskus transportiert und ähnlich des LANGMUIR-BLODGETT-Prozesses auf der Substratoberfläche abgeschieden. Sowohl die Geschwindigkeit der Meniskusbewegung, als

auch die Partikelkonzentration sind entscheidend für die Anzahl der übereinander abgeschiedenen Schichten.^[121,124]

Es gibt verschiedene Methoden, die den Mechanismus der konvektiven Selbstanordnung nutzen, um Nanopartikelfilme auf Oberflächen zu erzeugen. Beim kontrollierten **Eintrocknen** wird die Substratoberfläche mit der Partikeldispersion benetzt und das Lösungsmittel kontrolliert verdampft. Dazu können Raumbedingungen oder eine erhöhte Luftfeuchtigkeit genutzt werden, um die Trocknungsgeschwindigkeit einzustellen.^[33,75] Im Rahmen dieser Methode kommen sowohl die Sedimentation als auch die Konvektion zum Tragen.^[122,125] Einerseits formt sich beim Eintrocknen ein Meniskus im Zentrum, der sich radial nach außen hin ausbreitet.^[125] Andererseits können Agglomerate zu Boden sinken und ebenfalls als Nukleationszentren fungieren. Die Ordnung der Schicht ist im Zentrum am höchsten und nimmt zur Peripherie hin ab.^[109] Einerseits bietet das Eintrocknen eine Methode mit einem geringen Verbrauch an Partikeldispersion und einem niedrigen Arbeitsaufwand, andererseits werden wenig homogene Beschichtungen erzeugt. Es entstehen viele Domänen mit geringer Größe und Risse in der Struktur, die bei der Verwendung als Templat zur Metallabscheidung in unporösen Bereichen resultieren. Darüber hinaus ist die Dicke der Beschichtung schwierig zu kontrollieren und die Systeme besitzen eine geringe Fernordnung.^[31,76,114,122,125] Das kontrollierte Eintrocknen wurde im Rahmen dieser Arbeit als Methode zum Aufbau einer Templatstruktur verwendet.

Eine weitere Methode stellt die **vertikale Deposition** dar. Hier befindet sich ein Substrat vertikal in einer Partikeldispersion. Durch Verdampfung des Lösungsmittels sinkt der Flüssigkeitsspiegel und der Meniskus wandert am Substrat entlang. Die Opalschicht wird gemäß der konvektiven Selbstanordnung abgeschieden. Die Methode liefert hoch geordnete Systeme mit wenig Domänen, geringer Rissbildung und ist simpel in ihrer Durchführung.^[34,113,116,117,119,124] Die Schichtdicke kann über die Verdampfungsgeschwindigkeit oder Partikelkonzentration eingestellt werden. Der Zusatz von leicht flüchtigen Lösungsmitteln resultiert in einer schnelleren Verdampfung und dadurch ebenfalls in dickeren Schichten. Auch die Verwendung größerer Partikel führt zu dickeren Schichten.^[34,116] Ebenfalls ist es möglich über ein *layer-by-layer*-Verfahren mehrere Schichten übereinander aufzubringen, dabei können die Primärpartikel der verschiedenen Schichten unterschiedliche Durchmesser aufweisen.^[116,119] Voraussetzung für die vertikale Deposition ist, dass die Sedimentation der Partikel langsamer vonstatten geht als die Verdampfung des Lösungsmittels.^[113,119] Um die Sedimentation zu unterbinden, kann ein Temperaturgradient angelegt werden, welcher die Konvektion des Lösungsmittels nach sich zieht. Mechanisches Rühren resultiert in ungeordneten Schichten und ist daher nicht praktikabel.^[119] Während des Verdampfens ändert sich die Partikelkonzentration der Dispersion, was einen Gradienten in der Schichtdicke zur Folge haben kann.^[124] Darüber hinaus benötigt die Methode große

Mengen der Dispersion und die Gefäßwände werden ebenfalls beschichtet, wodurch Material verloren geht.^[123]

Einige Nachteile der vertikalen Deposition können durch die Methode des **Dip-Coatings** umgangen werden. Der Aufbau eines opalartigen Systems verläuft ebenfalls über die konvektive Selbstanordnung. Die Ziehgeschwindigkeit ist dabei neben der Partikelkonzentration der maßgebliche Faktor in Bezug auf die Schichtdicke.^[116,118,120] Die Konzentration verändert sich während des Prozesses nicht, daher ist auch die resultierende Schichtdicke homogen.^[120] Ein schichtweises Aufbringen von Partikeln mit unterschiedlichen Radien ist ebenfalls möglich.^[116]

Die konvektive Selbstanordnung kann auch im Rahmen des **Spin-Coatings** genutzt werden, um hoch geordnete Monolagen zu erzeugen. Bei der Herstellung von Multilagen werden die Schichten allerdings nach oben hin ungeordneter.^[30,121,122]

Da die oben genannten Methoden einen hohen Materialverbrauch aufweisen, entwickelten PREVO und VELEV^[123] eine Methode, bei der mit geringen Dispersionsvolumina großflächig geordnete Systeme erzeugt werden können. Hierbei werden wie in Abbildung 11 gezeigt zwei zueinander gewinkelte Platten aneinander vorbei bewegt. Zwischen den Platten befinden sich einige Mikroliter der Dispersion. Durch die Bewegung wird der Meniskus über das Substrat bewegt und gemäß der konvektiven Selbstanordnung ein Opalfilm erzeugt.^[123]

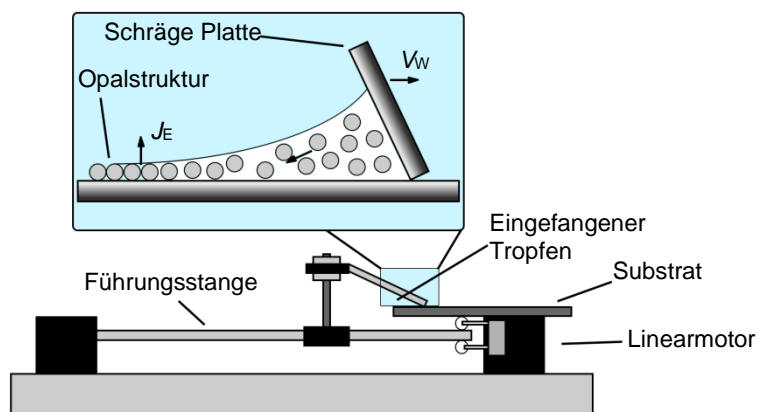


Abbildung 11: Apparatur nach PREVO und VELEV zur Erzeugung von Opalschichten. Der Prozess ist abhängig von der Bewegungsgeschwindigkeit V_W und der Verdampfungsgeschwindigkeit J_E . Verändert nach Quelle [123]

2.2.3 Elektrochemische Platin-Deposition

Um eine inverse Opalstruktur aus Platin aufzubauen, wird ein synthetischer Opal als Templat verwendet. In die Zwischenräume der Opalstruktur wird Platin abgeschieden. Dies kann stromlos^[82,83] oder durch ein angelegtes Potential^[33,34] geschehen. In dieser Arbeit wurde Platin durch ein angelegtes Potential abgeschieden. Bei diesem Prozess wird ein negativ geladener Platinvorläufer, wie zum Beispiel Hexachloroplatinat ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$)^[33] oder Tetrachloroplatinat ($[\text{PtCl}_4]^{2-}$)^[34], in Lösung benötigt. Die Platinionen werden durch das angelegte Potential zum

elementaren Metall reduziert.^[33,114] Das Platin füllt, von der Substratoberfläche ausgehend, das Porensystem des Opals auf. Der Vorteil einer elektrochemischen Deposition liegt darin, dass das Metall homogen, dicht und mit einer gleichbleibenden Schichtdicke aufgebracht wird. Dabei kann die Schichtdicke über die Kontrolle der geflossenen Ladung eingestellt werden. Außerdem ist die elektrochemische Abscheidung leicht aufskalierbar. Eine Voraussetzung dieser Methode ist, dass das Substrat elektrischen Strom leiten kann.^[109,111,114,126] Vor Beginn der Deposition kann es sinnvoll sein, der Präkursorlösung ausreichend Zeit zu geben die Templatstruktur zu infiltrieren.^[76,114] Dem Elektrolyten können weniger polare Lösungsmittel oder oberflächenaktive Substanzen zugesetzt werden, um das Durchdringen der Templatstruktur zu verbessern. Insbesondere bei hydrophoben Templatstrukturen ist dies sinnvoll, um einen ausreichenden Kontakt zwischen Substratoberfläche und Elektrolyt zu gewährleisten. Bei einer elektrochemischen Deposition wird zwischen einer potentiostatischen (Kontrolle des Potentials) und einer galvanostatischen Deposition (Kontrolle der Stromstärke) unterschieden. Beide Modi können entweder konstant oder gepulst angewandt werden.^[30,34,35,74,76,109]

Eine **gepulste Elektrodeposition (PED, *pulsed electro deposition*)** bietet den Präkursormolekülen die Möglichkeit zur Nachdiffusion. Es wird abwechselnd ein Potential angelegt und dann der Stromfluss pausiert. Bei einem angelegten Potential wird der Präkursor reduziert und in der Pause kann die Nachdiffusion erfolgen. Vor allem bei porösen Systemen kann sonst eine Diffusionshemmung auftreten.^[78,111,126] Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass durch die kurze Dauer der Pulse Stromdichten verwendet werden können, unter welchen sich bei konstantem Betrieb der Elektrolyt zersetzen würde.^[126] Die Größe der Kristallite des Metalls lässt sich über die Breite und Höhe der Pulse sowie der Länge der Pause steuern, da dies die maßgeblichen Faktoren für die Nukleation und das Wachstum der Schicht sind. Ein nanokristallines Material ist beispielsweise durch hohe Pulse mit geringer Breite zugänglich.^[34,126]

Eine **konstante Elektrodeposition** bietet bei hochgeordneten Templatstrukturen den Vorteil, dass während der Abscheidung genau nachverfolgt werden kann, über wie viele Primärpartikelschichten die Deposition erfolgt. Der Widerstand der Arbeitselektrode oszilliert während der Abscheidung periodisch. Dies liegt an einer periodischen Änderung der zugänglichen Fläche. Wurde das Edelmetall über eine vollständige Partikelschicht abgeschieden, ist die für den Elektrolyten zugängliche Fläche maximal. Ist das Metall bis zur Hälfte durch eine Partikelschicht abgeschieden, dann liegt die zugängliche Fläche bei einem Minimum. Bei einer galvanostatischen Reaktionsführung führt die periodische Änderung der Fläche zu einem messbar oszillierenden Potential. Dadurch ist es möglich, die Deposition bei der gewünschten Dicke zu stoppen. Mit abnehmender Ordnung des Systems ist auch die Periodizität geringer ausgeprägt.^[30,75,76]

Um die poröse Metallstruktur nach erfolgter Deposition zu erhalten, ist es erforderlich, das Templat zu entfernen. Wurden Polystyrolsphären verwendet, kann dies durch das Lösen in Toluol, Aceton sowie Trichlormethan oder durch Calcination geschehen.^[33,109,110] Silicasphären können mithilfe von Flusssäure gelöst werden.^[76,77] Zurückbleibende Verunreinigungen können durch eine Behandlung mit einer Wasserstoffperoxid-, Kaliumhydroxid-Lösung oder durch die Bestrahlung mit UV-Licht entfernt werden.^[30] Das poröse Edelmetall ist eine Replik des ursprünglichen Porensystems und weist ein interkonnektiertes Porensystem auf.^[81,109] Um eine stärkere Verknüpfung der Poren zu erreichen, kann die Templatstruktur vor der Metallabscheidung gesintert werden oder es können zusätzlich kleinere Templatpartikel verwendet werden, welche dann die Zwischenräume der Templatstruktur ausfüllen.^[30,77]

2.2.4 Poröses Platin als Biomaterial

Platin ist ein Edelmetall und weist sowohl eine hohe Biokompatibilität als auch chemische Stabilität auf. Es wird in verschiedenen Implantaten als Material für Sensoren (z.B. Glucose), aber auch für die neurale Stimulierung genutzt (z.B. CI, Deep Brain Implantat oder Auditory Midbrain Implantat).^[14,28] Elektroden aus dichtem Platin zeigen ein geringes Maß an Korrosion in physiologischen Medien sowie eine geringe Cytotoxizität auf, weswegen Platin auch als Standard-Elektrodenmaterial betrachtet wird.^[28,29]

Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern und auch um eine Miniaturisierung anzustreben, werden poröse Platinelektroden derzeit intensiv untersucht. Mit steigender Elektrodenoberfläche sinkt die Impedanz einer Elektrode. Dies hat eine höhere Signalqualität zur Folge.^[74] Als problematisch zu betrachten ist, dass solche Materialien selten in Bezug auf ihre Biokompatibilität untersucht werden, obwohl die Eigenschaften des dichten Platins nicht zwingendermaßen auch für poröse oder nanokristalline Strukturen gelten.^[127]

Gold-, Silber-, Palladium-, und Platin-Nanopartikel wurden in verschiedenen Konzentrationen an NIH 3T3-, HaCaT-, CHO-K1-, HEP G2-, RAW264.7- und L929-Zellen untersucht. Es wurde festgestellt, dass Platin und Palladium eine erhöhte Cytotoxizität zeigen.^[127] Des Weiteren wurden FePt-Nanopartikel untersucht, welche nach dem Eintritt in HeLa-Zellen eine erhöhte Toxizität aufweisen. Dies ist wahrscheinlich auf das Entstehen von Pt^{2+} -Ionen zurückzuführen, welche an die DNA binden können, was wiederum zur Apoptose der Zellen führt.^[128] Im Gegensatz dazu konnte an anderer Stelle gezeigt werden, dass Platin-Nanograss und Platin-Nanodrähte keinen toxischen Einfluss auf menschliche Neuroblastomazellen (SH-SY5Y) haben.^[129,130] Dementsprechend sollten neuartige nanoporöse und nanokristalline Materialien aber stets hinsichtlich ihrer Cyto- und Biokompatibilität untersucht werden

Bereits 1989 wurde in einem Patent von HEIL, JR. *et al.* die Verwendung von porösen Elektroden als Medikamentenreservoir vorgeschlagen.^[131] Auch die Verwendung von porösen

Platinbeschichtungen auf koronaren Stents zum Zweck der Wirkstofffreisetzung wurde 2007 angeregt, aber noch nicht realisiert.^[132] Dennoch gibt es bis zum heutigen Zeitpunkt keine Publikationen zur Untersuchung von porösen Platinmaterialien als Medikament-Freisetzungssysteme. In der Arbeitsgruppe BEHRENS wurden poröse Platinbeschichtungen, die durch die Verwendung von Block-Copolymeren als weiches Templat und Polystyrol-Nanopartikeln als hartes Templat synthetisiert wurden, untersucht. Durch die erhöhte spezifische Oberfläche ist es möglich, den Wirkstoff Rolipram® einzulagern und wieder freizusetzen. Eine Modifikation der Platinoberfläche durch Thiole, die eine weitere funktionelle Gruppe tragen, zur Kontrolle des Freisetzungsverhaltens, erwies sich als schwierig. Die porösen Schichten zeigten eine gute Biokompatibilität in Bezug auf Fibroblasten und Spiralganglionneuronen.^[32]

2.3 Kern-Schale-Nanopartikel

Das Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau eines Nanokomposites, bestehend aus porösem Platin mit nanoporösen Silica-Nanopartikeln (NPSNPs) in den Poren. Zu diesem Zweck sollen Kern-Schale-Silica-Polystyrol-Nanopartikel als Templatpartikel für poröses Platin verwendet werden. Das Syntheschema ist in Abbildung 12 abgebildet. Platin wird elektrochemisch in die Zwischenräume des Templats abgeschieden und nach dem Entfernen von Polystyrol bleiben die NPSNPs in den Poren des Platins zurück.

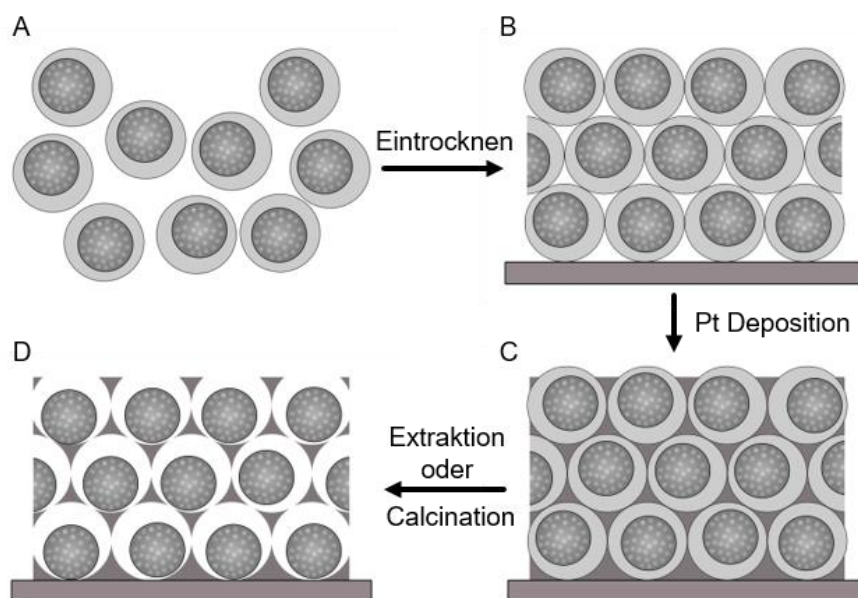


Abbildung 12: Syntheschema eines NPSNPs-Platin-Nanokompositmaterials. Die Templatstruktur (b) wird aus Kern-Schale-Partikeln (a) aufgebaut. Im zweiten Reaktionsschritt (c) wird Platin in die Zwischenräume des Templats abgeschieden. Nach dem Entfernen des Polymers der Kern-Schale-Partikel bleibt eine poröse Platinstruktur zurück, welche NPSNPs in den Poren aufweist (d).

2.3.1 Der Kern: Nanoporöse Silica-Nanopartikel

Nanoporöse Silicamaterialien wurden erstmals 1992 zeitgleich durch MOBIL OIL RESEARCH AND DEVELOPEMENT und YANAGISAWA *et al.* synthetisiert^[133–135] und sind gemäß der IUPAC-Definition aufgrund ihrer Porengröße von 2 nm bis 50 nm als mesoporöse Materialien einzuordnen.^[82,134] Durch MOBIL OIL wurde das sogenannte MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*; MCM), welches ein hoch geordnetes hexagonales Porensystem aufweist, synthetisiert. 2003 wurde dieses Material erstmals in nanopartikulärer Form hergestellt.^[23] Nanoporöse Silica-Nanopartikel liefern eine hohe spezifische Oberfläche (800 bis 1200 m²·g⁻¹), mit einer schmalen, einstellbaren Porenweitenverteilung und einer permanenten Porosität und besitzen dabei eine variable, kontrollierbare Oberflächenchemie.^[25,136–139] Sie finden potentiell Anwendung in Bereichen wie der Katalyse,^[140,141] Adsorption,^[139,142] Chromatographie,^[139,142] Bioimaging,^[23,137,143] Biosensorik und Biomedizin, wobei sie im letzteren Bereich insbesondere als Medikament-Freisetzungssysteme eingesetzt werden.^[23,137,138,143] Der Vorteil einer Verwendung von nanoporösen Silica-Nanopartikeln gegenüber beispielsweise Polymeren liegt darin, dass höhere Wirkstoffmengen eingelagert werden können. Zu hohe Wirkstoffmengen würden bei einem Polymer die Eigenschaften verändern.^[44]

Die Synthese von unporösen Silica-Nanopartikeln kann sowohl durch die kontrollierte Verbrennung von Tetrachlorsilan (pyrogenes Silica)^[144,145] als auch über einen Sol-Gel-Prozess^[145–147] stattfinden. Bei letzterem bietet die sogenannte STÖBER-Synthese die Möglichkeit, Silica-Nanopartikel mit einer engen Größenverteilung über einen weiten Größenbereich (50 nm bis 1 µm) zu synthetisieren.^[148,149]

Hier werden eine Silica-Quelle, Ammoniak und Wasser sowie Ethanol als Lösungsmittel verwendet.^[148] Als Silica-Präkursoren werden häufig Tetraethylorthosilicat (TEOS) oder Tetramethylorthosilicat (TMOS) verwendet.^[25,146,150,151] In der Anwesenheit von Wasser kann TEOS hydrolysieren, sodass sich neben Ethanol die entsprechende Kieselsäure bildet.^[142,149]

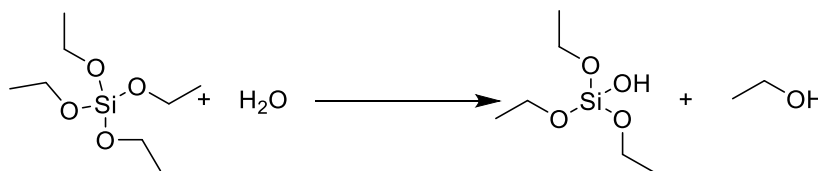


Abbildung 13: Hydrolysereaktion von TEOS einschließlich der Produkte 1,2,3-Triethoxykieselsäure und Ethanol.

Die Reaktion zweier Kieselsäuren wird als Kondensationsreaktion bezeichnet, es entstehen Wasser und die entsprechende Dikieselsäure. Durch mehrfaches Ablaufen dieser Kondensationsreaktion bilden sich Polykieselsäuren, die mit dem Voranschreiten der Reaktion dreidimensionale Silica-Netzwerke aufbauen.^[139,142,149]

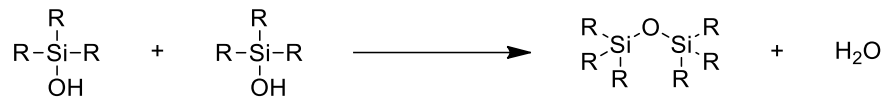


Abbildung 14: Kondensationsreaktion von zwei Kieselsäuren. Es entstehen Wasser und die entsprechende Dikieselsäure.

Die ablaufenden Reaktionen können nicht nur durch Basen, sondern auch durch Säuren katalysiert werden.^[139,146,149–151] Die Geschwindigkeiten mit denen die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ablaufen sind dabei stark vom pH-Wert abhängig: Im neutralen Bereich liegt ein Minimum der Hydrolyserate vor, während die Kondensationsrate bei einem basischen pH-Wert von etwa 8 maximal ist. Da eine geladene Silicagruppe den nukleophilen Angriff auf das Siliciumatom einer zweiten Gruppe erleichtert, ist die Kondensationsrate abhängig von der Ladungsdichte der vorliegenden Silica-Spezies. Die Ladungsdichte nimmt oberhalb des isoelektrischen Punktes von Silica (pI~2) mit steigendem pH-Wert zu.^[147,152]

Tenside können in einer Silica-Nanopartikelösung nicht nur als Stabilisatoren fungieren, sondern werden auch dazu genutzt im Rahmen der Synthese ein Porensystem aufzubauen. In dieser Funktion werden diese als strukturdirigierende Agenzien (SDAs) bezeichnet. Bei einer solchen Synthese entstehen nanoporöse Silica-Nanopartikel (engl.: *nanoporous silica nanoparticles*; NPSNPs).^[24,25,133,139,150,151] Die eingesetzten SDAs können anionische, kationische, z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), oder nichtionische Tenside sein, wie beispielsweise das Blockcopolymer Pluronic® F127^[133,151,153]. Alle SDAs besitzen eine hydrophobe und eine hydrophile Teilstruktur, wie auch das häufig eingesetzte und in Abbildung 15 abgebildete CTAB oder sein entsprechendes Chlorid.^[24,25,139,150]

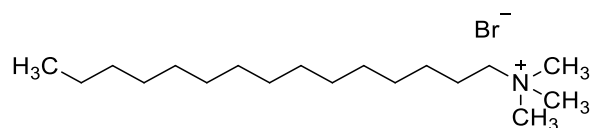


Abbildung 15: Molekülstruktur von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB).

In wässriger Lösung besitzen Tenside eine kritische Micellenkonzentration (engl.: *critical micelle concentration*; *cmc*). Oberhalb dieser Konzentration bilden sich zunächst sphärische und zylinderförmige Micellen, die bei noch höheren Konzentrationen zu geordneten agglomerieren können. Die Strukturen (hexagonal, kubisch oder lamellar) dieser Flüssigkristalle oder lyotropen Phasen hängen ab von der Tensidkonzentration, der Temperatur und dem Lösungsmittel.^[134,140,147,150] Es gibt zwei grundlegende Mechanismen, die den Aufbau eines porösen Silicas und die Wechselwirkung der Silica-Präkursoren mit den SDAs beschreiben: Den Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (engl.: *liquid crystal templating*; LCT) und den Mechanismus der kooperativen Selbstanordnung (engl.: *cooperative self assembly*; CSA).^[139,140,150,153] Im Verlauf des LCT-Mechanismus bilden die SDAs oberhalb ihrer *cmc* einen Flüssigkristall, an dessen Grenzfläche sich die Silica-Vorläufer

aufgrund attraktiver Wechselwirkung anlagern. Dort läuft anschließend der Silica-Sol-Gel-Prozess ab, sodass die Tenside von einer Silica-Struktur umschlossen werden und sich daraus folgend ein Porensystem bildet. In Abbildung 16 ist dies der bei (1) gezeigte Reaktionsverlauf.^[140,150,153] Im CSA-Mechanismus hingegen weist das SDA eine Konzentration unterhalb der *cmc* auf. In diesem Fall lagern sich kurzkettige Silicate an den hydrophilen Bereich eines SDAs an und bilden durch kooperative Selbstanordnung lyotrope Phasen, in welchen die Kondensation der Silicate voranschreitet. Dies ist in Abbildung 16 anhand des Verlaufes (2) erkennbar.^[140,150,153]

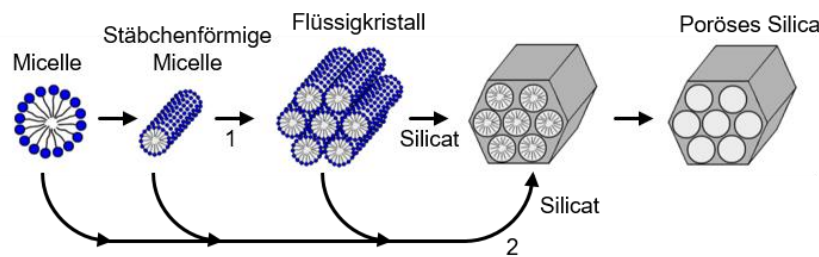


Abbildung 16: Schematischer Ablauf des LCT-Mechanismus (1) und des CSA-Mechanismus (2). Verändert nach Quelle [140,146]

In realen Systemen laufen beide beschriebenen Prozesse gleichzeitig ab. Sie sind allerdings abhängig von der SDA-Konzentration unterschiedlich stark ausgeprägt.^[150,153]

Die Länge des verwendeten Tensidmoleküls ist maßgeblich für den Porendurchmesser des entstehenden Systems. Hierbei sind Poren im Bereich zwischen 2 nm und 10 nm zugänglich, wobei durch die Verwendung von Quellungsagenzien auch größere Durchmesser erhalten werden können.^[23,146,154] Neben der Kontrolle der Porendurchmesser können außerdem Partikelgröße sowie Morphologie beeinflusst werden. Hierbei spielen sowohl Eduktkonzentrationen, Wahl des SDAs und des Katalysators als auch die Reaktionsbedingungen (z.B. Temperatur, pH-Wert) und die Zugabe von weiteren Zusätzen eine Rolle.^[155,156] Neben den sphärischen, porösen Partikeln sind auch Hohlkugeln, Stäbchen und Plättchen synthetisierbar. Die Partikelgrößen können außerdem im Bereich von 10 nm bis 1 μm eingestellt werden.^[157–159]

Unabhängig von der Einstellung der zuvor erläuterten Parameter muss das verwendete SDA im Anschluss an die Synthese entfernt werden. Zu diesem Zweck kann das Produkt calciniert oder extrahiert werden. Bei einer Calcination werden in der Regel restlos alle organischen Bestandteile entfernt und es kommt zu einem Voranschreiten der Kondensation in und zwischen den Partikeln. Bei einer Extraktion besteht die Gefahr, dass das SDA nicht restlos entfernt wird, dafür liegen weniger zwischenpartikuläre Bindungen vor und auch der Erhalt von zuvor eingebrachten (siehe im Folgenden Co-Kondensatio) kann mit dieser Methode gewährleistet werden.^[23,146,159]

Von NANDIYANTO *et al.*^[160] wurde eine Methode zur Synthese von nanoporösen Silica-Nanopartikeln vorgestellt, in dessen Verlauf Styrol polymerisiert wird und somit als Templat für das Porensystem fungiert. Es ist außerdem CTAB anwesend, welches Micellen bildet, die als Reaktionsräume dienen. Als Katalysator wurde die Aminosäure L-Lysin und als Radikalinitiator 2,2'-Azobis(2-methylpropionamide)dihydrochlorid (AIBA) verwendet. Die Aminosäure hat außerdem die Funktion das entstehende Silica zu umhüllen und das Wachstum der Nanopartikel zu beschränken. Es wird ein Zweiphasensystem aus Octan und Wasser als Medium verwendet. Der schematische Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 17 gezeigt. In der Micelle liegen die weniger hydrophilen Bestandteile (Styrol, Octan, TEOS) des Gemisches vor. Durch die Einflüsse von Wasser und dem Initiator bilden sich Silica- und Polystyrol-Nanocluster im inneren der Micelle. Mit dem Voranschreiten der Reaktion bilden die Nanocluster ausgedehntere Strukturen, bis am Ende Silica-Nanopartikel ausgebildet werden, deren Poren mit Polystyrol gefüllt sind. Im Anschluss an die Synthese kann das Templat, z.B. durch Calcination, entfernt werden.^[160]

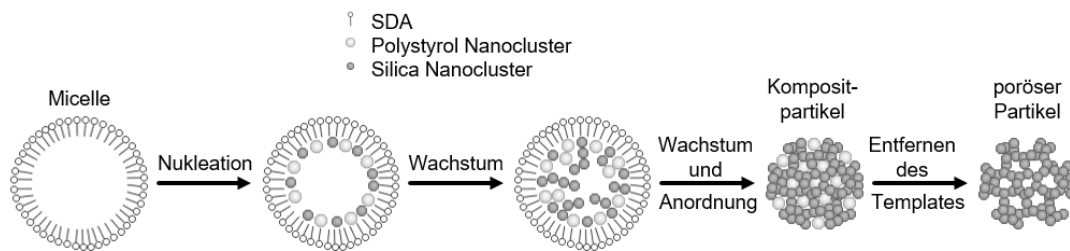


Abbildung 17: Synthese von NPSNPs mit Polystyrol als Templat. Polystyrol entsteht während des Reaktionsverlaufes durch die Polymerisation von Styrol. Der resultierende Nanopartikel weist Polystyrol in den Poren auf, welches durch Calcination entfernt werden kann. Verändert nach Quelle [160]

Silicamaterialien weisen auf ihrer Oberfläche hydrophobe Siloxangruppen und hydrophile Silanolgruppen auf. Letztere lassen sich in die über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten vicinalen und die reaktiveren, geminalen und isolierten Silanolgruppen unterteilen.^[145] Die Silanolgruppen können mit verschiedenen Organosilanen zur Reaktion gebracht werden, um organische Gruppen an die Silicaoberfläche anzubringen. So können die Oberflächeneigenschaften für das gewünschte Einsatzgebiet der NPSNPs maßgeschneidert werden. Es ist möglich das Agglomerationsverhalten der Partikel einzustellen, die Wechselwirkung mit anderen Molekülen (z.B. Medikamenten oder Proteinen) zu steuern oder die Interaktion mit Zellen anzupassen. Zum Zweck dieser Modifizierungen können Chlorsilane, Allylsilane, Silazane oder Alkoxysilane verwendet werden, die mindestens eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung enthalten, welche im Verlauf der Reaktion nicht gebrochen wird.^[142,157,161] Die Organosilane bilden mit den Silanolgruppen eine kovalente Bindung aus. Beispielsweise kann ein Trialkoxyorganosilan, wie das in Abbildung 18 gezeigte 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES), die in Abbildung 13 und Abbildung 14 gezeigten Reaktionen analog durchlaufen und über die Neubildung einer Siloxanbindung angebunden werden.^{[155,162][161]}

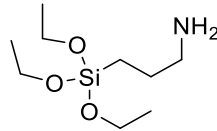


Abbildung 18: Molekülstruktur von 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES), welches genutzt werden kann, um Aminogruppen auf eine Silicaoberfläche aufzubringen.

Es sind viele Oberflächenmodifikationen, wie die Anbindung von Aminen, Carbonsäuren, Thiolen oder Methacrylaten, zugänglich. Auch komplexere Funktionalitäten, wie Fluoresceinisothiocyanat (FITC) oder Polysaccharide können, unter Zuhilfenahme geeigneter Organosilane als Kupplungsagenzien, an Silicaoberflächen angeknüpft werden.^[82,138,143,161,163,164] Dieser Prozess der postsynthetischen Modifizierung wird als **Grafting** bezeichnet. Der Nachteil des Prozesses ist, dass bei hohen Konzentrationen der Organosilane und der Anwesenheit von Wasser die Homokondensation in der Reaktionslösung bevorzugt sein kann. Die entstehenden Oligomere lagern sich auf der Oberfläche der Nanopartikel ab und so können dazu führen, dass das Porensystem nicht länger zugänglich ist. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die Modifizierung bevorzugt an der äußeren Oberfläche der Partikel abläuft oder inhomogen verteilt ist.^[142,155,162,165] Es ist auch möglich, das Porensystem und die äußere Partikeloberfläche unterschiedlich zu modifizieren. Um dies zu gewährleisten, muss bei der ersten Reaktion noch das SDA im Porensystem vorliegen, sodass dieses nicht für die Reaktion zugänglich ist. Anschließend wird das Templat über eine Extraktion entfernt und nur das Porensystem in einer zweiten Reaktion modifiziert.^[166] Dadurch, dass die Modifizierung an der Oberfläche des Silicas abläuft, nimmt die Porosität ab.^[146]

Es besteht auch die Möglichkeit, bereits während der Synthese des Silicamaterials Organosilane in das Silicagerüst einzubinden. Dies wird als **Co-Kondensation** bezeichnet. Hier durchläuft das Organosilan gemeinsam mit dem Silicapräkursor die Hydrolyse und Kondensation und wird im Idealfall homogen in das Silicanetzwerk eingebaut.^[142,155,167] Wird das Organosilan zu einem späteren Zeitpunkt der Reaktion hinzugegeben, dann wird es bevorzugt auf der Oberfläche des Materials eingebaut.^[23] Einschränkungen der Methode der Co-Kondensation ist die verwendbare Menge an Organosilanen, da zu hohe Konzentrationen zur Homokondensation und folglich zu einer inhomogenen Verteilung führen können. Eine solche Homokondensation kann auch durch die verschiedenen Reaktivitäten der Organosilane und des Silica-Präkursors bedingt sein.^[146] Außerdem ist eine Calcination nicht mehr möglich, da dadurch auch die funktionellen Gruppen oxidiert werden würden. Somit muss das Material extrahiert werden, um das SDA zu entfernen.^[159] Der Vorteil dieser Methode liegt jedoch darin, dass durch die Modifizierung während der Synthese das Porensystem nicht blockiert wird und der Durchmesser der Poren nicht verändert wird.^[146]

Durch die Verwendung von bissilylierten Organosilanen ist es weiter möglich, OrganosilicaneNetzwerke aufzubauen, welche aus Siloxangruppen bestehen, die durch organische Gruppen verbrückt sind. Durch die Verwendung eines SDAs kann hier ebenfalls ein Porensystem generiert werden. Die resultierenden Materialien werden als periodische mesoporöse Organosilica (engl.: *periodic mesoporous organosilica*; PMO) bezeichnet.^[142,146,168]

2.3.2 Silica als Biomaterial und Medikament-Freisetzungssystem

Ein Material wird als Biokompatibel bezeichnet, wenn es keine negativen Auswirkungen auf ein biologisches System zeigt. Bei einem biokompatiblen Material können eine geringe Fremdkörperreaktion oder auch eine Einkapselung in Bindegewebe auftreten. Bei einem inkompatiblen Material käme es zu einer starken Fremdkörperreaktion, einer Implantat-Abstoßung, Entzündungsreaktion oder auch Nekrose des umliegenden Gewebes. Zieht ein Material keine Reaktion des Gewebes nach sich, dann wird es als bioinert bezeichnet. Zeigt sich ein positiver Effekt durch die Einwirkung des Materials, wird es als bioaktiv bezeichnet.^[169] Nanoporöse Silica-Nanopartikel bieten als Materialien zur Inkorporation in den Körper eine allgemein gute Biokompatibilität.^[170,171] Da neue Silica-basierte Materialien häufig mit wenig systematischen und nicht einheitlichen Verfahren bezüglich ihrer Biokompatibilität untersucht werden, existieren zum Teil widersprüchliche Studien.^[172]

Nanopartikel können z.B. über das Blut oder die Lymphe, abhängig von ihrer Größe zur Niere oder zur Leber, bzw. zur Milz transportiert werden. Von dort ausgehend findet eine Ausscheidung der Abbauprodukte über den Verdauungstrakt statt.^[159,173] Silica wird im Organismus primär zur Monokieselsäure abgebaut. Die Art und Geschwindigkeit des Abbaus sind dabei stark abhängig von der Porosität des Materials. Jedoch sind auch die Eigenschaften des Mediums (pH-Wert, Temperatur, u.Ä.), die Partikelkonzentration, der Kondensationsgrad und die Oberflächenmodifikation Parameter, welche den Abbau beeinflussen.^[159,174] Silica wird allgemein als ungefährlich eingestuft und findet Anwendung in der Lebensmittel- und Kosmetikindustrie. Auch wenn nanoporöse Silica-Nanopartikel noch nicht für klinische Anwendungen zugelassen sind, gibt es erste klinische Studien am Menschen.^[159,172]

Über die erste Freisetzung eines Medikaments (Ibuprofen) aus MCM-41-Nanopartikeln wurde 2001 berichtet.^[170] Seitdem gibt es zahlreiche Untersuchungen bezüglich des Freisetzungsverhaltens von NPSNPs. Aufgrund ihrer hohen permanenten Porosität und ihrer Vielfältigkeit bezüglich der Oberflächenchemie ermöglichen sie eine hohe Beladung mit Wirkstoffen und deren kontrollierte Freisetzung. Es gibt Beispiele für viele verschiedene Wirkstoffsysteme: Es können kleine Moleküle, Wachstumsfaktoren oder Enzyme, DNA, siRNA oder Nanopartikel freigesetzt werden. Die Einlagerung erfolgt normalerweise durch die Infiltration einer konzentrierten Wirkstofflösung und das anschließende Waschen des

Materials.^[159,170] Durch das Aufbringen von Funktionalitäten kann die eingelagerte Menge des Wirkstoffs erhöht werden, wie beispielsweise mit Sulfonsäuremodifizierungen für Ciprofloxacin^[162] oder Aminomodifizierungen für Ibuprofen.^[175] Die Modifikation der Oberfläche kann darüber hinaus auch die eingelagerte Menge des Wirkstoffes beeinflussen. Dabei können elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen auftreten.^[176]

Die Art der Interaktion zwischen Oberfläche und Medikament ist auch für dessen Freisetzungskinetik mitverantwortlich. Liegen nur geringe Wechselwirkungen zwischen den beiden vor, kommt es zu einem *initial burst release*. Der Großteil des Wirkstoffes wird in einer kurzen Zeitspanne zu Beginn freigesetzt. Anschließend erfolgt nur noch eine geringe Freisetzung. Liegen stärkere Wechselwirkungen vor und spielt neben jenen auch eine Abhängigkeit der Freisetzung von weiteren Faktoren, wie Diffusion und Auflösung, eine Rolle, dann wird von einer Freisetzung erster Ordnung gesprochen. Die freigesetzte Menge ist zu Beginn groß und nimmt mit der Zeit ab. Wird der Wirkstoff kontinuierlich freigesetzt, liegt eine Freisetzung nullter Ordnung vor, wobei hier lediglich das Voranschreiten der Zeit einen Einfluss aufweist. Ist es möglich, die Freisetzung durch einen externen Einfluss ein- und auszuschalten, dann wird diese als Stimulus-responsiv bezeichnet. Dabei werden Einflüsse wie Licht, pH-Wert, Temperatur, magnetische Felder oder Ultraschall eingesetzt. Hierbei gibt es einerseits reversible Systeme, bei denen es möglich ist, eine solche Freisetzung auch wieder zu unterbrechen, wenn der Stimulus nicht mehr vorliegt.^[162,176] Andererseits ist es auch möglich das Porensystem bis zu einer Stimulus-Exposition zu verschließen, wobei sich das System im Anschluss wie eines der zuvor genannten Systeme verhält. Zu diesem Zweck können beispielsweise Polysaccharide oder Polypeptide genutzt werden, welche bei Anwesenheit des passenden Enzyms degradieren.^[163,164,177]

Bei lokalen Anwendungen, bei denen eine systemische Applikation unerwünscht ist, können Freisetzungssysteme eingesetzt werden, welche nur unter bestimmten Umständen den eingelagerten Wirkstoff abgeben. Zum Beispiel kann bei der Behandlung von Tumorzellen eine derartige Behandlungsart nützlich sein, um die Nebenwirkungen auf den Organismus zu reduzieren. Wichtig ist dafür auch, dass das Material einen Nullrelease aufweist. Dies bedeutet, dass kein Wirkstoff vor dem Erreichen des Zielortes freigesetzt wird.^[25,173,177]

Um zu gewährleisten, dass die Nanopartikel im Organismus den gewünschten Ort erreichen, besteht zum einen die Möglichkeit, Oberflächenfunktionalitäten aufzubringen, die nur in bestimmten Bereichen bzw. Organen abgebaut werden können oder an diesen bevorzugt akkumulieren. Zum anderen ist es möglich, Magnetit-Nanopartikel als Kern für die NPSNPs zu verwenden. Solche superparamagnetischen Nanopartikel können nicht nur über ein externes Magnetfeld an einen bestimmten Ort geleitet werden, sie weisen bei einem

Wechselfeld auch den Effekt der Hyperthermie auf. Dies kann genutzt werden, um Poren, die durch thermoresponsive Materialien verschlossen sind, zu öffnen.^[173,178,179]

Durch die Anbindung von FITC oder anderen Farbstoffmolekülen ist es möglich, die Nanopartikel *in vitro* oder *in vivo* zu beobachten. Problematisch bei dem Einsatz organischer Farbstoffe ist die begrenzte Lebensdauer und das Ausbleichen unter Lichteinwirkung ebenjener. Um dies zu umgehen, können z.B. CdS-Quantum-Dots als Kerne verwendet werden und deren Fluoreszenz genutzt werden.^[143,180,181]

Durch die parallele Verwendung einiger dieser Variationen können intelligente Nanoplatfformen geschaffen werden. Diese können verschiedene funktionelle Kerne wie Quantum-Dots oder Magnetit, sowie unterschiedliche Wirkstoffe, z.B. Antibiotika und Wachstumsfaktoren enthalten, während die äußere Oberflächenmodifizierung Stimulus responsiv ist. Solche Systeme wären in der Lage, eine spezifische Medikation zu realisieren, während man die Distribution der Nanopartikel nachverfolgen kann.^[146,170,179]

2.3.3 Die Schale: Polystyrol

Polystyrol ist unter anderem bekannt unter dem Markennamen Styropor®. Hierbei handelt es sich um geschäumtes Polystyrol, das 1951 von BASF entwickelt wurde. Aufgrund seiner guten Wärmedämmung und Stoßfestigkeit wird es als Verpackungsmaterial sowie als Dämmmaterial verwendet.^[182] Die Synthese von Polystyrol erfolgt über den Mechanismus der radikalischen Kettenreaktion. Um Radikale in der Synthese zu erzeugen, können Peroxide (z.B. Kaliumperoxodisulfat) oder auch aliphatische Azoverbindungen, wie das in dieser Arbeit verwendete 2,2'-Azobis(2-methylpropionamide)dihydrochlorid (AIBA) verwendet werden. Solche Radikalinitiatoren können thermisch oder Licht-induziert gespalten werden.^[160,183–186] In dem darauf folgenden Schritt wird das Radikal an eine Kohlenstoffdoppelbindung des Monomers übertragen. Der anschließende, wiederholte Angriff auf weitere Monomere wird als Kettenfortpflanzung bezeichnet. In Abbildung 19 sind diese beiden Reaktionsschritte abgebildet.^[187,188]

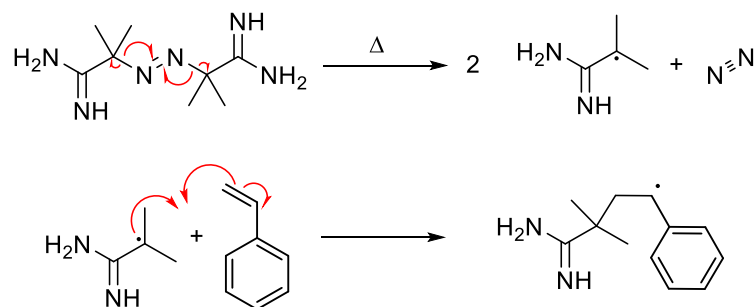


Abbildung 19: Spaltungsreaktion von AIBA unter thermischem Einfluss. Es entstehen zwei Radikale, sowie elementarer Stickstoff. In der zweiten Reaktion reagiert das Initiatorradikal mit einem Styrol-Monomer durch eine Addition an die Doppelbindung. Das entstehende Radikal kann mit weiteren Monomeren reagieren, es kommt zur Kettenfortpflanzung.^{Verändert nach [187,188]}

Rekombinationsreaktionen von zwei Radikalen oder Übertragungsreaktionen führen zum Abbruch der Kettenreaktion. Da Radikalkettenreaktionen durch die Anwesenheit von Sauerstoff unterbrochen werden können, werden die Reaktionslösungen vor der Synthese in der Regel entgast und die Synthese selbst wird unter Schutzgas vorgenommen.

Um Polymerpartikel zu synthetisieren, können unterschiedliche Methoden angewandt werden, die sich im Hinblick auf die Reaktionskinetik und die resultierenden Partikelgrößen unterscheiden. Es wird zwischen Emulsions-, Dispersions- und Suspensions- bzw. Miniemulsionspolymerisation unterschieden.^[185,186,189] Die unterschiedlichen Methoden werden näher in Abschnitt 2.3.4 beschrieben. Bestehende Polymerpartikel können als Ausgangspunkte für die Synthese größerer Partikel genutzt werden, indem der Partikeldispersion weiteres Monomer zugeführt wird. Das Monomer löst sich in den Partikeln, das Polymer quillt. Im Anschluss wird das Monomer polymerisiert und verbleibt dadurch in den Partikeln. Dieser Prozess kann beliebig oft wiederholt werden.^[190]

2.3.4 Silica-Polystyrol-Kern-Schale-Partikel

Monodisperse Kern-Schale-Partikel sind ein potentiell vielversprechendes Material für optische Bauelemente. Zu ihrer Synthese finden häufig Polystyrol als Schale und STÖBER-Silicapartikel als Kern Anwendung.^[183,191–193] Bei STÖBER-Partikeln handelt es sich um dichte Silicapartikel, deren Durchmesser über einen weiten Größenbereich monodispers einstellbar ist.^[148]

Um das Polymer auf die Oberfläche der Kerne aufzubringen, werden polymerisierbare Gruppen an diese angebunden. Dies kann über die Adsorption von Makromolekülen oder das Grafting mit Silanen geschehen. So kann zum Beispiel das in Abbildung 20 gezeigte Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MAPTMS) verwendet werden. Das Monomer kann mit den Methacrylresten auf der Silicaoberfläche co-polymerisieren.^[183,184,193]

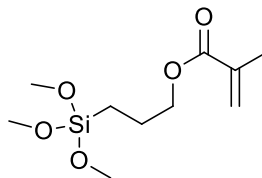


Abbildung 20: Molekülstruktur des Methacryloxypropyltrimethoxysilans (MAPTMS).

Zur Synthese von Kern-Schale-Nanopartikeln können die Emulsionspolymerisation, die Suspensions-/ Miniemulsionspolymerisation oder die Dispersionspolymerisation genutzt werden.

Im Rahmen der **Emulsionspolymerisation** werden ein Tensid oberhalb seiner cmc und ein im verwendeten Medium schlecht lösliches Monomer verwendet. Es existieren große Monomertröpfchen und Monomer-gefüllte Micellen. Zu Beginn der Polymerisation liegen

geringe Konzentrationen an Monomermolekülen im Medium gelöst vor und beginnen zu polymerisieren. Mit dem Voranschreiten der Reaktion steigt die Polymerkettenlänge und die Löslichkeit im Medium sinkt bis die Polymerketten in die Micellen diffundieren, in denen die Reaktion weiter voranschreitet. Aus den großen Monomerreservoirs findet ein stetiger Nachtransport in die Micellen statt.^[189] Silicapartikel mit hydrophober, polymerisierbarer Oberflächenmodifikation, wie z.B. MAPTMS, liegen zu Beginn der Reaktion bevorzugt in den Micellen vor. Die Silicapartikel werden im Verlauf der Reaktion in die Polymerpartikel eingebaut. Es entstehen Kern-Schale-Partikel, deren Größe und Morphologie sich über die Tenside und Monomerkonzentration, sowie die Anzahl der polymerisierbaren Gruppen auf der Oberfläche des Kerns einstellen lassen.^[183,191,192]

Eine **Suspensionspolymerisation** läuft ab, wenn sowohl Monomer, als auch Polymer im Medium unlöslich sind. Durch den Einsatz eines Tensids, bilden sich Micellen, die mit Monomer gefüllt sind. Die Polymerisation läuft ausschließlich im Innenraum der Micellen ab, weshalb die Reaktion auch näherungsweise als *bulk*-Reaktion betrachtet werden kann.^[185,189] Durch eine Suspensionspolymerisation sind nur große Partikel zugänglich. Um Nanopartikel zu synthetisieren, wird die **Miniemulsionspolymerisation** genutzt. Hierbei ist es notwendig, dass kleine, Monomer-gefüllte Micellen vorliegen, in welchen eine Koagulation nicht möglich ist. Dies kann durch die Verwendung von Stabilisatoren realisiert werden. Damit im Verlauf der Reaktion die Polymerpartikel nicht durch Nachdiffusion des Monomers wachsen können, ist es notwendig, dass das Monomer im Medium unlöslich ist.^[186] Werden im Rahmen dieser Synthese oberflächenmodifizierte Silicapartikel eingesetzt, dann liegen diese während der Reaktion in den Micellen vor, was zu Kern-Schale-Partikeln führt. Die verwendete Tensidkonzentration bestimmt die Größe der Micellen, welche wiederum die Größe des Polymer-Nanopartikels bzw. die Dicke der Polymerschicht des Kern-Schale-Partikels, definiert.^[194]

Die dritte Möglichkeit zur Synthese von Polymerpartikeln ist die **Dispersionspolymerisation**. Hier ist das Monomer im Medium löslich, das Polymer jedoch nicht. Während der Polymerisation nimmt mit steigender Kettenlänge die Löslichkeit ab, was dazu führt, dass die Polymerketten agglomerieren und Partikel bilden. Das Monomer ist bevorzugt in diesen Partikeln löslich, weshalb die Polymerisation weiter in den Partikeln voranschreiten kann.^[193] Es können zusätzlich ionische Monomere zur Co-Polymerisation verwendet werden, welche die entstehenden Partikel aufgrund der elektrostatischen Abstoßung stabilisieren. Eine andere Möglichkeit ist die sterische Stabilisierung: Werden Silica-Partikel mit einer polymerisierbaren Oberfläche eingesetzt, dann kann einerseits die Polymerisation von den Kern-Partikeln ausgehen, andererseits bieten die Partikel Nukleationspunkte für die wachsenden Polymerketten. Die Partikelgröße, bzw. die Dicke der Polymerschale hängen hier von der verfügbaren Monomermenge ab.^[184,193,195]

3 Analytische Methoden

3.1 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Methode, in welcher das Streulicht eines Lasers zur Bestimmung von Molekulargewichten, Polymer-Lösungsmittelwechselwirkungen, Diffusionskoeffizienten, hydrodynamischen Radien und Größenverteilungen verwendet wird.^[196]

Trifft Licht auf eine Partikeldispersion, wird es winkelabhängig gestreut. Die dispergierten Partikel unterliegen der BROWNSchen Bewegung, weswegen bei einem ausreichend kleinen Streuvolumen die Intensität des Streulichtes fluktuiert. Diese Fluktuation geschieht in der gleichen zeitlichen Größenordnung der Partikelbewegung. Durch eine Autokorrelationsfunktion kann die Schwankung des Streulichtes ausgewertet werden. Die Funktion des Streulichtes wird mit sich selber zu allen anderen Zeitpunkten innerhalb des betrachteten Intervalls in Abhängigkeit des Zeitunterschieds τ verglichen. Nach dem Normieren ergibt sich:^[197]

$$g(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

Durch die gespitzten Klammern wird der Mittelwert eines Ensembles beschrieben. Mithilfe einer abfallenden Exponentialfunktion kann die Autokorrelationsfunktion angepasst werden:
[196–198]

$$g(\tau) = A(1 + B \cdot e^{-2Dq^2\tau})$$

Hierbei beschreibt A die Basislinie und B wird als Kohärenzfaktor bezeichnet, welcher von der optischen Geometrie des Aufbaus und dem Laserstrahl abhängt. In einem idealen System gilt $B = 1$, in einem realen $B < 1$. Außerdem kommen in der Exponentialfunktion der Wellenvektor q , welcher selber vom Beobachtungswinkel und der Wellenlänge abhängt, sowie der Diffusionskoeffizient D vor. Mithilfe der Temperatur T und der Viskosität η kann über die STOKES-EINSTEIN-Beziehung der hydrodynamische Radius r berechnet werden:^[196,198]

$$6r\pi\eta D = k_B T$$

Voraussetzung für diese Art der Berechnung ist ein monodisperses Partikelsystem. Liegt ein polydisperses System vor, dann wird die Autokorrelationsfunktion über eine Summe aus Exponentialthermen mit entsprechenden Gewichtungsfaktoren angepasst. Der Gewichtungsfaktor beschreibt dabei den Einfluss der jeweiligen Partikelgröße auf die Intensität des gestreuten Strahls.^[197,198]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mithilfe der DLS die hydrodynamischen Radien und deren Verteilung bestimmt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in Wasser durchgeführt. Für die synthetisierten NPSNPs und CSNPs wurde der Brechungsindex von Silica verwendet, während für die synthetisierten und erworbenen PSNPs der von Polystyrol verwendet wurde.

Die Messungen wurden an einem Gerät des Typs *Zetasizer Nano ZSP* der Firma MALVERN PANALYTICAL (ehemals MALVERN INSTRUMENTS) durchgeführt. Mithilfe des Autotitrators *MPT-2* der Firma MALVERN PANALYTICAL wurden pH-Wert-Abhängige Messungen durchgeführt. Zur Datenverarbeitung wurde die entsprechende *Zetasizer Software* von MALVERN INSTRUMENTS verwendet.

3.2 Zetapotentialbestimmung

Das Zeta-Potential (ZP), auch bezeichnet als elektrokinetisches Potential, beschreibt das Potential, welches an der Scherebene der elektrochemischen Doppelschicht herrscht.

Die elektrochemische Doppelschicht lässt sich z.B. über das Stern Modell beschreiben. Ladungsträger lagern sich in Lösung an eine entgegengesetzt geladene Oberfläche an. Dabei bildet sich eine starre Schicht von (solvatisierten) Ionen und anschließend eine Diffuse Schicht. Das Potential, welches durch die Ladung der Oberfläche (OF) aufgebaut wird, ändert sich über die starre Schicht linear und über die diffuse Schicht exponentiell. Die diffuse Schicht lässt sich in zwei Bereiche unterteilen, welche durch eine Scherebene getrennt sind. Bewegt sich die Oberfläche durch das Medium, dann verbleibt der Teil unterhalb der Scherebene an der OF, während der darüber liegende Teil der diffusen Schicht nicht mit der OF mitwandert. Das Potential, welches an dieser Ebene herrscht wird als Zeta-Potential bezeichnet.

Um das Zeta-Potential eines Partikels zu messen, wird dieser in einem elektrischen Feld beschleunigt. Die Beschleunigung ist dabei von dem ZP abhängig. Die Partikelbewegung kann wiederum über DLS detektiert werden.

Die Messungen wurden an einem Gerät des Typs *Zetasizer Nano ZSP* der Firma MALVERN PANALYTICAL (ehemals MALVERN INSTRUMENTS) durchgeführt. Mithilfe des Autotitrators *MPT-2* der Firma MALVERN PANALYTICAL wurden pH-Wert-Abhängige Messungen durchgeführt. Zur Datenverarbeitung wurde die entsprechende *Zetasizer Software* von MALVERN INSTRUMENTS verwendet.

3.3 Cyclovoltammetrie

Auf einer Oberfläche stattfindende Redoxprozesse können mithilfe der Cyclovoltammetrie untersucht werden. Dabei wird das Potential linear zwischen zwei definierten

Umkehrpotentialen geändert. Diese Änderung wird als Scanrate bezeichnet und in $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben.

Bei der Verwendung von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt und Platin als Arbeitselektrode, bildet sich vor Beginn der Wasserstoffabscheidung (-0.2 V vs Ag/AgCl) bereits eine Wasserstoffmonolage auf der Platinoberfläche aus. Die korrespondierende Ladung kann genutzt werden um eine elektrochemisch aktive Oberfläche der Elektrode zu berechnen. Einerseits muss dazu der kapazitive Strom von dem FARADAYSchen getrennt werden und andererseits wird eine materialspezifische Konstante benötigt, welche für Platin $210\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ beträgt. Ausschlaggebend für einen sinnvollen Vergleich verschiedener Messungen sind gleiche experimentelle Bedingungen, da die zuvor genannte Konstante neben der Größe der Kristallite auch von deren Ausrichtung abhängt.^[199,200] Für diese Methode kann eine Genauigkeit von $\pm 10\%$ angenommen werden.^[199]

Bei Platin kann neben der Entwicklung des Wasserstoffes auch die Oxidation von Platin oberhalb von 0.6 V im anodischen Teilzyclus und die Reduktion des Oxids um 0.6 V im kathodischen Teil beobachtet werden (vs Ag/AgCl).^[36,199,200]

Um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, sollte bei der Durchführung beachtet werden, dass vor der eigentlichen Messung Verunreinigungen durch mehrmaliges anwenden der Messmethode von der Oberfläche entfernt werden, bis die erhaltenen Kurven konstant sind. Darüber hinaus führt eine zu geringe Scanrate insbesondere bei porösen Systemen zu Fehlern.^[199–201]

In dieser Arbeit wurde die Cyclovoltammetrie zur allgemeinen Charakterisierung und zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche verwendet. Die Messungen wurden in $60\text{ mL } 0.5\text{ M}$ Schwefelsäure durchgeführt. Hierbei wurde ein Dreielektrodenaufbau verwendet, wobei eine Silber/Silberchloridelektrode als Referenz, ein Platinnetz als Gegenelektrode und die Substratoberfläche (runder Ausschnitt, 0.79 cm^2) als Arbeitselektrode verwendet wurden. Zunächst wurde mit den folgenden Parametern das OCP aufgenommen und anschließend die CV durchgeführt:

Open Circuit Potential:

Time per Points: 1 s

Duration: 10 s

Drift Rate: $0\text{ V}\cdot\text{min}^{-1}$

Cyclic Voltammetry:

Vertex 1 Potential: -0.2 V (relativ zur Referenz)

Vertex 2 Potential: 1.2 V (relativ zur Referenz)

Scan Rate: 0.05 V·s⁻¹

Cycles: 5

Die Messung wurde zwei Mal durchgeführt und zwischen den Durchläufen wurde der Elektrolyt ausgewechselt, um die Oberflächen zu reinigen und einen konstanten Kurvenverlauf zu erhalten.

Neben den beschriebenen Messungen in Schwefelsäure wurden auch welche in Natriumchlorid-Lösung angefertigt. Die Parameter und Ergebnisse sind im Anhang aufgeführt.

Es wurde ein Potentiostat des Typs *VersaStat4* der Firmen AMATEK und PRINCETON APPLIED RESEARCH verwendet. Zur Datenverarbeitung wurde das Programm *VersaStudios* der Firmen AMATEK und PRINCETON APPLIED RESEARCH verwendet.

3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Im Rahmen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird der Wechselstromwiderstand, die Impedanz, in Abhängigkeit der Wechselstromfrequenz gemessen. Mittels computergestützter Auswertung des Antwortsignals, wenn ein Wechselstromsignal an ein System angelegt wird ist es möglich die jeweiligen Messwerte aufzunehmen.

Mithilfe der Anpassung an ein geeignetes Ersatzschaltbild wird das gemessene Impedanzspektrum ausgewertet. Das Ersatzschaltbild kann verschiedene Schaltelemente beinhalten, die gemäß den Regeln einer Reihen- oder Parallelschaltung zu der Gesamtimpedanz beitragen. Häufig ist es möglich den verschiedenen Elementen physikalische Prozesse zuzuordnen. In Tabelle 1 sind beispielhaft einige Schaltelemente, sowie deren Beitrag zur Impedanz und der Phasenverschiebung aufgeführt.^[202]

Tabelle 1: Häufig verwendete Impedanzelemente mit ihrer Phasenverschiebung und der frequenzabhängigen Impedanz.^[202]

Impedanzelement	Phasenverschiebung φ / rad	Impedanz Z / Ω
Widerstand (R)	0	R
Kondensator (C)	$-\frac{\pi}{2}$	$-\frac{1}{Y(i\omega)}$
Konstantes Phasenelement (CPE)	$-\frac{n\pi}{2}; 0 \leq n \leq 1$	$-\frac{1}{Y(i\omega)^\alpha}$
Warburg-Element (W)	$-\frac{\pi}{4}$	$-\frac{1}{Ci\omega}$

Ein Widerstand (R) weist eine frequenzunabhängige Impedanz auf. Er verhält sich gemäß dem OHMschen Gesetz und kann zum Beispiel den Übergang von Ladungsträgern in eine Elektrode beschreiben. Befindet sich eine Elektrode in einem Elektrolyten, dann bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus, welche kapazitive Eigenschaften aufweist und daher als Kondensator (C) beschrieben werden kann. Befinden sich auf der Elektrodenoberfläche dichte Beschichtungen, können diese als Kondensatordielektrikum betrachtet werden. Die Impedanz nimmt mit steigender Frequenz ab. Wenn der Kondensator ein ideales Verhalten zeigt, darf an dessen Stelle das konstante Phasenelement (CPE) verwendet werden. Treten zeitabhängige Diffusionseffekte im System auf, werden diese durch das WARBUG-Element (W) beschrieben.^[202]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die EIS zur Charakterisierung der synthetisierten Platinbeschichtungen im Hinblick auf ihre Verwendung als Elektrodenmaterial genutzt. Zu diesem Zweck wurden die Messungen in einem Dreielektrodenaufbau in 60 mL einer Natriumchloridlösung (0.85%) untersucht. Hierbei diente ein Platinnetz als Gegenelektrode, eine Ag/AgCl-Elektrode als Referenz und die Beschichtung wurde mit einer zugänglichen Fläche von 0.79 cm² als Arbeitselektrode verwendet. Es wurden die folgenden Parameter angewandt:

Open Circuit Potential:	<i>Time per Points:</i> 1 s
	<i>Duration:</i> 120 s
	<i>Drift Rate:</i> 5 V·min ⁻¹
Potentiostatic EIS:	<i>Start Frequency:</i> 1 000 000 Hz
	<i>End Frequency:</i> 0.01 Hz
	<i>Amplitude:</i> 10 mV
	<i>Point Spacing:</i> Logarithmic
	<i>Points per Decade:</i> 10
	<i>Data Quality:</i> 3

Verwendet wurde ein Potentiostat des Typs *VersaStat4* der Firmen AMATEK und PRINCETON APPLIED RESEARCH. Zur Datenverarbeitung wurde das Programm *VersaStudios* der Firmen AMATEK und PRINCETON APPLIED RESEARCH genutzt.

3.5 Infrarotspektroskopie

Im Rahmen der Infrarotspektroskopie wird ausgenutzt, dass Materie IR-Strahlung absorbiert wird und Molekülschwingungen und -rotationen anregt. Da die Absorptionsbanden einzelnen Molekülen oder Teilstrukturen zugeordnet werden können, wird die IR-Spektroskopie zur Aufklärung von Molekülstrukturen genutzt. Dabei können Presslinge aus einem Trägermaterial (z.B. KBr) und der Probe vermessen werden oder die Probe wird auf einem Kristall (z.B. Diamant) platziert, durch welchen der IR-Strahl geleitet wird. An der Grenzfläche des Kristalls tritt der Strahl in Wechselwirkung mit der Probe.

Bei beiden Methoden wird die Transmission detektiert und gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} aufgetragen.

Die synthetisierten Feststoffe wurden mittels eines KBr-Presslings vermessen und die Beschichtungen über die ATR-IR-Spektroskopie. Dabei wurde die Methode genutzt um die Anwesenheit der verschiedenen Modifikationen auf dem Silicagerüst oder das Vorhandensein von Polystyrol nachzuweisen. Es wurde ein Gerät des Typs *Tensor 27* der Firma BRUKER mit der Software *Opus 5.0* verwendet.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine bildgebende Methode, bei welcher Strukturen im Mikro- und Nanometerbereich zugänglich sind. Hierbei wird im Rasterelektronenmikroskop (REM) ein Elektronenstrahl verwendet, der nach seiner Emission mithilfe von elektromagnetischen Feldern gebündelt wird, sodass er nur auf einen kleinen, punktförmigen Bereich der Probe fokussiert ist. Die Probe wird dabei punktweise abgerastert. Nach dem Auftreffen des Strahls auf die Probenoberfläche können die Primärelektronen zurückgestreut werden (Rückstreuielektronen), weitere Elektronen können aus der Probe emittiert werden (Sekundärelektronen) und es kann zur Emission von Röntgenstrahlung kommen. Dabei kann die letztere für die EDXs (engl.: *energydispersive x-ray spectroscopy*) genutzt werden, während die Elektronen für die Bildgebung genutzt werden.^[203]

Es wurde im Rahmen dieser Arbeit ein FE-REM des Typs *JSM-7500F* der Firma JEOL (Eigentum des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie) verwendet um die Oberflächen der Synthetisierten Platinproben zu charakterisieren. Die Templatbeschichtungen wurden dabei mit Kohlenstoff bedampft um eine bessere Leitfähigkeit zu erzeugen. Dabei

wurden die Aufnahmen von M.Sc. HENDRIK SCHULZE, M.Sc SASKIA ZAILSKAS und M.Sc KAREN BESECKE angefertigt.

3.7 Transmissionselektronenmikroskopie

Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ähnelt im Aufbau einem REM, auch hier wird ein gebündelter Elektronenstrahl zur Bildgebung verwendet. Im Gegensatz zum REM befindet sich der Detektor jedoch unterhalb der Probe. Es werden die transmittierten Elektronen ortsaufgelöst detektiert. Die Transmission ist stark abhängig von der Ordnungszahl der vorliegenden Elemente. Je höher die Ordnungszahl ausfällt, desto weniger Elektronen durchdringen die Probe.^[204]

Mittels TEM-Aufnahmen wurden in dieser Arbeit die synthetisierten Nanopartikel charakterisiert. Dabei wurde ein Gerät des Typs *Tecnai G2 F20 TMP* der Firma FEI verwendet. Die Aufnahmen wurden von Dr. ALEXANDRA SATALOV und M.Sc. DAWID WARWAS am *Labratory for Nano- and Quantumengineering* (LNQE) durchgeführt.

Weitere TEM Aufnahmen an der Platinprobe Pt_d-2 wurden durch FRANK STEINBACH an einem TEM des Typs *JSM-2100F-UHR* der Firma JEOL des Instituts für Physikalische- und Elektrochemie durchgeführt. Die Probe wurde für diesen Zweck dünngeschliffen.

3.8 Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse

Während der Thermogravimetrie (TG) wird die Probe einem Temperatur-Zeit-Programm unterworfen. Dabei wird die Gewichtsänderung über eine Thermowaage detektiert. Der Verlauf des temperaturabhängigen Verlustes der Masse lässt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe, insbesondere bezüglich der organischen und anorganischen Bestandteile.

Die TG-Messungen wurden genutzt um die Polymeranteile der synthetisierten Partikel zu bestimmen. Sie wurden von KATHARINA NOLTE an einem *Simultaneous Thermal Analyzer 429* der Firma NETZSCH durchgeführt. Es wurde unter Luftatmosphäre mit einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Die Analyse der Daten erfolgte mit der Software *Proteus Thermal Analysis 4.3.1*.

3.9 UV/Vis-Spektroskopie

Im Rahmen der UV/Vis Spektroskopie wird die Probe mit Licht durchstrahlt und die Intensität des Lichtes wellenlängenaufgelöst vor und nach dem durchstrahlen ermittelt. Aus dieser Messung ergibt sich die Extinktion. Der Intensitätsverlust beim Probendurchtritt ist auf Absorption, Beugung, Streuung und Reflektion zurück zu führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden UV/Vis Messungen verwendet um die Konzentrationen von Farbstoffmolekülen, oder Medikamenten zu bestimmen, die Licht absorbieren. Zu diesem Zweck wurde ein Plattenreader des Typs *Spark 10* der Firma TECAN mit der dazugehörigen Software verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurden 96-Well Platten verwendet, die für 10 s vor dem Messen geschüttelt wurden. Es wurde die Extinktion der Stoffe am jeweiligen Absorptionsmaximum, sowie ein Spektrum von 200 nm bis 800 nm mit einer Schrittweite von 1 nm aufgenommen.

3.10 Kontaktwinkelmessungen

Bei einer Kontaktwinkelmessung wird ein Wassertropfen auf einer Oberfläche platziert. Der Winkel zwischen der flüssig-gas- und der flüssig-fest Grenzfläche wird dabei als Kontaktwinkel bezeichnet. Er ermöglicht es Aussagen über die Benetzbarkeit einer Oberfläche zu tätigen. Unterhalb von 90° wird von einer hydrophilen, oberhalb von einer hydrophoben und ab 150° von einer superhydrophoben Oberfläche gesprochen.^[205]

In dieser Arbeit wurden Kontaktwinkelmessungen an den Templatstrukturen vor und nach der Platindeposition, sowie an den porösen Platinsystemen vor und nach der Ultraschallbehandlung durchgeführt. Dabei wurde ein Gerät des Typs *Surftens Universal* der Firma OEG mit der dazugehörigen Software verwendet. Je Probe wurden 3 Tropfen auf jeweils 3 unterschiedlichen Substraten wiederum fünf Mal gemessen.

3.11 Physisorptionsmessungen

Mittels einer Physisorptionsmessung ist es möglich spezifische Oberflächen, Porenvolumina und Porenweitenverteilungen zu bestimmen. Die Probe wird dabei als Adsorbens, das Gas mit dem gearbeitet wird als Adsorptiv und nach der Anlagerung als Adsorbat bezeichnet. Es wird bei einer konstanten Temperatur gearbeitet. Der Quotient aus dem Gleichgewichtsdampfdruck zwischen Adsorbat und Adsorptiv (p) und dem Sättigungsdampfdruck des Adsorptiv (p_0) wird als Relativdruck bezeichnet. Über das Modell der Mehrschichtadsorption von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET-Modell) ist es möglich die spezifische Oberfläche einer Probe zu bestimmen. Weiterhin kann mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) die Porenweitenverteilung bestimmt werden.^[206]

In dieser Arbeit wurden an den pulverförmigen Proben Stickstoffphysisorptionsmessungen und an den Beschichtungen Kryptonphysisorptionsmessungen zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen, sowie der Porenweitenverteilung durchgeführt. Die Messung wurde von M.Sc. MANDY JAHNS, M.Sc. ALEXANDER MOHMEYER, M.Sc. HENDRIK SCHULZE und SONGÜL NOYUN an dem Gassorptionssystem Autosorb-1 und Autosorb-3 der Firma QUANTACHROME vollzogen. Im Verlauf der Messung wurde mit flüssigem Argon (87 K) bei

Krypton als Adsorptiv und mit flüssigem Stickstoff (77 K) bei Stickstoff als Adsorptiv gekühlt. Die Proben wurden vor der Messung für 24 h bei 100 °C ausgeheizt. Zur Auswertung wurde die Software *ASiQwin 2.0* verwendet.

3.12 Röntgen-Diffraktometrie

Im Rahmen der Röntgen-Diffraktometrie (XRD) werden Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome gestreut. Liegen in einem Material geordnete Strukturen vor, kommt es in Abhängigkeit des Einfallswinkels, des Abstandes dieser Periodizitäten und der Wellenlänge zu einer konstruktiven Interferenz. Diese Abhängigkeit wird über die BRAGG-Gleichung dargestellt:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

d : Netzebenenabstand

θ : Beugungswinkel

n : Beugungsordnung (Ganzzahlig)

λ : Wellenlänge (1.54060 Å, CuK α -Röntgenstrahlung)

In dieser Arbeit wurde die Röntgen-Diffraktometrie verwendet um die abgeschiedenen Beschichtungen zu charakterisieren. Die Messungen wurden durch M.Sc. ARNE SCHIERZ an einem *Theta-Theta-Diffraktometer* der Firma STOE durchgeführt. Es wurde von 20 °2 Θ bis 50 °2 Θ mit einer Schrittweite von 0.020 °2 Θ und 5 s Messzeit pro Schritt gemessen. Es wurde ein Graphit-Sekundärmonochromator und CuK α_1 / CuK α_2 verwendet.

4 Experimenteller Teil

Die im Folgenden aufgeführten, verwendeten Chemikalien wurden mit Ausnahme des Styrols ohne weitere Aufreinigung verwendet. Styrol wurde drei Mal mit 2.5 M Natronlauge ausgeschüttelt. Dabei wurden für 10 mL Styrol je Schritt 5 mL Natronlauge verwendet

4.1 Synthese von nanoporösen Silica-Nanopartikeln

4.1.1 Synthese von kleinporigen nanoporösen Silica-Nanopartikeln

Die Synthese der kleinporigen nanoporösen Silica-Nanopartikel (NPSNPs) basiert auf einer Route von HUO *et al.*^[139]

Es wurden zunächst 0.23 g Diethanolamin und 3.16 g Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in einen 250 mL Einhalskolben eingewogen. Es wurden 75 mL Wasser und 13.4 mL Ethanol hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 30 min bei 40 °C gerührt und anschließend wurden 8.56 mL Tetraethylorthosilicat (TEOS) zugesetzt. Es wurde für weitere zwei Stunden bei 40 °C gerührt. Die Nanopartikel wurden durch Zentrifugation bei 18 000 G über 20 min von dem Überstand getrennt. Die weitere Aufreinigung geschah durch zweimalige Dispersion in Wasser im Ultraschallbad für 10 min und anschließende erneute Zentrifugation. Ein dritter Reinigungsschritt wurde in Ethanol durchgeführt und die Partikel anschließend für 20 Stunden bei 60 °C getrocknet. Um das Templat aus den Partikeln zu entfernen wurden diese mit einer Aufheizrate von 1 °C·min⁻¹ bei 550 °C für 5 h calciniert. Die Nanopartikel wurden gemörsert und bis zur weiteren Verwendung gelagert.

Die nach dieser Route synthetisierten Partikel werden im Folgenden als NPSNPs_a bezeichnet.

4.1.2 Synthese von großporigen nanoporösen Silica-Nanopartikeln

Es wurde eine leicht modifizierte Syntheseroute nach NANDIYANTO *et al.* verwendet.^[160]

Die Synthese wurde in einem 250 mL Schraubdeckelgefäß mit Ein- und Auslass für Stickstoff im Deckel durchgeführt. Es wurden 0.4 g CTAB, 84 mg L-Lysin, und 168 mg 2,2'-Azobis(2-methyl-propiondiamidin)dihydrochlorid (AIBA) eingewogen und in 120 mL Wasser gelöst. Es wurden 78 mL Octan hinzugegeben und das Reaktionsgemisch mit Stickstoff unter Rühren für 15 min entgast. Anschließend wurden dem Gemisch 84 µL Styrol und 4.14 mL TEOS zugeführt. Das Ölbad wurde auf 61 °C geheizt und die Synthese für 3 h gerührt, während kontinuierlich ein geringer Stickstoffstrom über die Oberfläche des Gemisches geleitet wurde.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 5 Spatel Natriumchlorid in die Lösung gegeben um eine Agglomeration der Partikel zu begünstigen. Nach weiteren 10 min Rühren wurde das Gemisch für 10 min bei 18000 G zentrifugiert und anschließend filtriert. Der Niederschlag wurde mit Wasser und Ethanol gewaschen. In einem weiteren Reinigungsschritt wurde der Niederschlag in Wasser aufgenommen, für 10 min im Ultraschallbad dispergiert und für 10 min bei 16000 G zentrifugiert. Zwei weitere Waschschrte mit Wasser und anschließend mit Ethanol wurden durchgeführt und die Partikel schlussendlich für 20 h bei 60 °C getrocknet. Die Partikel wurden gemörsert und bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

Die Partikel wurden als Kerne im Verlauf der in Abschnitt 4.3.4 beschriebenen Synthese verwendet. Ein Teil weiterer der Partikel wurde mit einer Aufheizrate von 1 °C·min⁻¹ bei 550 °C für 5 h calciniert, anschließend ebenfalls gemörsert und bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

Die nach dieser Route synthetisierten Partikel werden im Folgenden als NPSNPs_b bezeichnet.

4.2 Modifizierung von nanoporösen Silica-Nanopartikeln.

4.2.1 MAPTMS Modifizierung

Die Modifizierung der NPSNPs_a mit 3-[(Methacryloxy) propyl] trimethoxysilan (MAPTMS) geschah nach einer Synthesevorschrift aus der Dissertation von HENDRIK FULLRIEDE.^[207]

Es wurden 500 mg calcinierte NPSNPs_a in 20 mL Toluol in einem Einhalsrundkolben für 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Zu der Dispersion wurden 75 µL 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 130 µL MAPTMS gegeben. Das Gemisch wurde für 2 h bei 80 °C gerührt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation mit 16000 G für 10 min von der Lösung abgetrennt. Die weitere Aufreinigung geschah durch dreimaliges dispergieren in Ethanol (10 min Ultraschallbad) und anschließendes Zentrifugieren. Nach dem letzten Waschschrte wurden die Partikel für 20 h bei 60 °C getrocknet. Die modifizierten Partikel wurden gemörsert und bis zu ihrer Verwendung aufbewahrt.

Im Folgenden werden die (Methacryloxy) propyl-modifizierten NPSNPs_a als MAP-NPSNPs_a bezeichnet.

4.2.2 PTMS Modifizierung

Es wurden 200 mg calcinierte NPSNPs_b in 8 mL Toluol für 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Neben 30 µL DBU wurden der Lösung 50 µL n-Propyltrimethoxysilan (PTMS) zugeführt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation mit 16000 G für 10 min von der Lösung abgetrennt. Die weitere

Aufreinigung geschah durch dreimaliges dispergieren in Ethanol (10 min Ultraschallbad) und anschließendes Zentrifugieren. Nach dem letzten Waschschrift wurden die Partikel für 20 h bei 60 °C getrocknet. Die modifizierten Partikel wurden gemörsert und bis zu ihrer Verwendung aufbewahrt.

Im Folgenden werden die Propyl-modifizierten NPSNPs_a als P-NPSNPs_a bezeichnet.

4.3 Synthese von Kern-Schale-Nanopartikeln

4.3.1 Miniemulsionspolymerisation 1

Zu Beginn der Synthese wurden 100 mg der MAP-NPSNPs für 30 min im Ultraschallbad in einem Gemisch aus 90 µL Octan, 3.3 mL Styrol und 550 µL *N*-Vinylformamid dispergiert. Zu dieser Dispersion wurden 5 mg AIBA, 5 mg Natriumhydrogencarbonat, 10 mL Wasser, sowie 1.8 mL CTAB-Wasser-Lösung (100 mg·mL⁻¹) gegeben.

Die Miniemulsion wurde durch die Verwendung eines Ultraschallfingers (*Branson Sonifier SFX 550*) erzeugt. Dabei wurde eine gepulste Verfahrensweise mit einer Ein- und Aus-Zeit von 2 s und einer Gesamtdauer von 20 min bei einer Leistung von 50% verwendet. Das Gemisch wurde während des Prozesses mit Eis gekühlt. Im Anschluss wurde es in einen Dreihalsrundkolben überführt und für 15 min mit Stickstoff entgast. Um die Reaktion zu starten wurde der Kolben in ein auf 65 °C vorgeheiztes Ölbad abgesenkt und 3 h unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Um die synthetisierten Partikel aufzureinigen wurde die Dispersion 10 min bei 16 000 G zentrifugiert, der Feststoff für 10 min in Wasser im Ultraschallbad dispergiert und der Prozess dreimal wiederholt. Die aufgereinigte Dispersion wurde weiterhin für DLS- und Zetapotentialmessungen verwendet.

Die im Rahmen dieser Synthese hergestellten Nanopartikel werden im Folgenden als CSNPs_a bezeichnet.

4.3.2 Miniemulsionspolymerisation 2

Es wurden 10 mg MAP-NPSNPs_a gemeinsam mit 20 mL Wasser und 10 mg Pluronic® F127 unter Rühren mit Stickstoff entgast und anschließend für 10 min mit dem Ultraschallfinger (*Branson Sonifier SFX 550*) unter Eiskühlung dispergiert. Dabei wurde das Gemisch für 10 min bei 45% Leistung mit einer Ein- und Aus-Zeit von 2 s behandelt.

Nachdem zu der Lösung 100 mg AIBA gegeben wurden, wurde für weitere 5 min entgast. Anschließend wurden 55 µL *N*-Vinylformamid und 285 µL Styrol hinzugegeben, für 5 min entgast, für eine Minute Ultraschall behandelt (20%, $t_{\text{on}}=2$ s, $t_{\text{off}}=1$ s) und in ein auf 65 °C vorgeheiztes Ölbad abgesenkt. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min unter Rühren, bei 65 °C weiter mit Ultraschall behandelt. Nach dem Ablauf der Zeit wurde das

Reaktionsgemisch in 10 mL Eiswasser gegeben. Die synthetisierte Dispersion wurde 15 min bei 16 000 G zentrifugiert und 10 min in Wasser wieder dispergiert, was drei Mal wiederholt wurde.

Die im Rahmen dieser Synthese hergestellten Nanopartikel werden im Folgendem als CSNPs_b bezeichnet.

4.3.3 Anbindung von Polystyrol-Nanopartikeln

Zu Beginn wurden Polystyrol-Nanopartikel synthetisiert. Zu diesem Zweck wurden 117 μL *N*-Vinylformamid, 573 μL Styrol, und 10 mL Wasser in einen Dreihals-Rundkolben gegeben und für 10 min unter Rühren mit Stickstoff entgast. Zu diesem Zweck wurde das Gas gleichmäßig durch die Lösung geleitet. Anschließend wurden 450 mg AIBA und weitere 7.5 mL Wasser hinzugegeben. Anschließend wurde der Kolben in das auf 65 °C vorgeheizte Ölbad abgesenkt und 10 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Ablauf der Zeit wurde die Reaktion mit 30 mL gekühltem Wasser gequentscht.

Da die Konzentrationen der Dispersion im Anschluss an die Synthese nicht bekannt waren, wurden zu etwa 50 mL der Dispersion (im Überschuss) 10 mg NPSNPs_a gegeben. Das Gemisch wurde für 25 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend bei 16 000 G für 10 min zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und der Feststoff in Wasser aufgenommen. Das Produkt wurde durch dreimaliges Wiederholen des Waschens gereinigt. Der Feststoff wurde in 5 mL Wasser dispergiert und die Dispersion weiterführend untersucht. Die hergestellten Partikel werden im Folgenden als CSNPs_c bezeichnet.

4.3.4 *In situ* Synthese und Anbindung von Polystyrol-Nanopartikeln

Vor Beginn der Synthese wurde der Rundkolben mit 30 mL Toluol und 30 μL Propyltrimethoxysilan befüllt und für eine Stunde unter Rühren auf 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Kolben mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Für die Dispersion der Edukte wurden diese in ein zylindrisches Glasgefäß gefüllt. Dabei wurden 200 μg NPSNPs_b, 90 μL Octan und verschiedene Mengen Styrol verwendet. Das Gemisch wurde für 30 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden 400 μL einer Natriumhydrogencarbonatlösung ($50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) und verschiedene Volumina einer AIBA-Lösung ($50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), sowie 6 mL einer CTAB-Lösung ($100 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) und 41.2 mL Wasser hinzugegeben. Die variablen Mengen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Für die Synthese verwendete Volumina der Styrol und AIBA-Lösung.

Probenbezeichnung	$V_{\text{Styrol}} / \text{mL}$	$V_{\text{AIBA-Lsg}} / \mu\text{L}$
CSNPs_d-1	3.6	200
CSNPs_d-2	6	400

Das Gemisch wurde für 15 min im Ultraschallbad behandelt und für 20 min mit dem Ultraschallfänger (*Branson Sonifier SFX 550*) bei einer Leistung von 55% gepulst mit einer Ein- und Aus-Zeit von jeweils 2 s dispergiert. Im weiteren Verlauf wurde die Dispersion für 15 min unter Rühren mit Stickstoff entgast und danach in ein auf 65 °C vorgeheiztes Ölbad abgesenkt und für 3 h bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Nach dem Ablauf der Zeit wurde die Syntheselösung in 40 mL eiskühles Wasser gegeben. Zum Aufreinigen wurde das Gemisch für 10 min bei 16 000 G zentrifugiert und der Feststoff in Wasser im Ultraschallbad wieder dispergiert. Dies wurde zum Zweck der Reinigung dreimal wiederholt. Abschließend wurde die Dispersion dreimal mit 500 G zentrifugiert, um Aggregate und Agglomerate zu entfernen.

Ein Teil der entstandenen Dispersion wurde gefriergetrocknet. Zu diesem Zweck wurde sie mit flüssigem Stickstoff eingefroren und an der Vakuumlinie evakuiert. Dabei blieb die Probe aufgrund der Verdampfungsenthalpie die gesamte Trocknungszeit (48 h) gefroren. Der übrigbleibende Feststoff wurde bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

Die im Rahmen dieser Synthese hergestellten Nanopartikel werden im Folgendem als CSNPs_d bezeichnet. Dabei folgt bei der Bezeichnung a.s. (engl.: *as synthesized*) für die Partikel, die im Anschluss an die Synthese verwendet wurden und f.d. (engl.: *freeze dried*) für die gefriergetrockneten Partikel.

4.4 Aufbringen der Templatstrukturen

Als Substratmaterial wurden Silicium-Wafer verwendet, die mit 100 nm Platin besputtert wurden. Zwischen dem Platin und dem Silicium befindet sich eine Titan-Haftschrift mit einer Dicke von 50 nm. Die Substrate wurden durch das IMPT (Institut für Mikroproduktionstechnik) der Leibniz Universität Hannover hergestellt. Die Wafer wurden quadratisch auf eine Kantenlänge von 15 mm trenngeschliffen. Damit während dieses Prozesses die Pt-Beschichtung keinen Schaden nimmt, wurden die Wafer vorher mit einem Photo-Schutzlack beschichtet. Ein solcher beschichteter Wafer sowie die resultierenden Substrate sind in Abbildung 21 gezeigt.

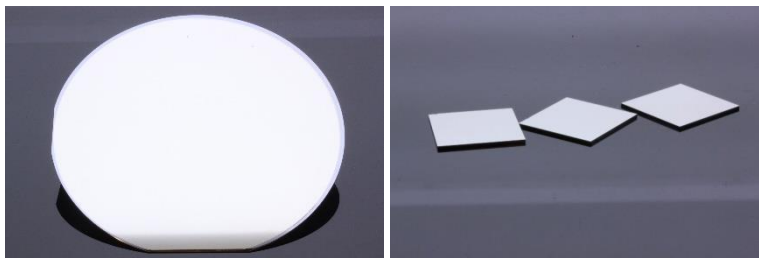


Abbildung 21: Links: Foto eines mit Platin beschichteten Silicium-Wafers. Rechts: Foto der verwendeten Substrate, die auf eine Kantenlänge von 15 mm trenngeschliffen wurden.

4.4.1 Reinigung der Substrate

Vor der Verwendung wurden die Substrate gereinigt. Zu diesem Zweck wurden sie zunächst mit Aceton gespült und für 10 min in Aceton gelagert. Dieser Prozess dient dem Entfernen des Schutzlackes. Anschließend wurden sie erneut mit Aceton gespült, für 10 s in Aceton im Ultraschallbad behandelt, mit Aceton und Isopropanol gespült, für weitere 10 s in Isopropanol im Ultraschallbad behandelt, ein letztes Mal mit Isopropanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Die Waferstücke wurden jeweils für 10 s mit Piranhasäure (konzentrierte Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (30%) im Verhältnis 2:1) behandelt. Im nächsten Schritt wurden die Stücke gründlich mit Wasser gespült, für 10 s in Wasser im Ultraschallbad behandelt, mit Wasser und Isopropanol gespült, in Isopropanol für 10 s im Ultraschallbad behandelt und schließlich mit Isopropanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

4.4.2 PSNPs als Templat

Das Aufbringen von Polystyrol-Nanopartikeln als Templatstruktur geschah in Anlehnung an die Forschungspraktika von DENNIS MÜLLER^[208] und DAWID P. WARWAS^[209], die im Rahmen der Doktorarbeit von KIM D. KREISKÖTHER^[32] durchgeführt wurden.

Es wurden kommerziell erhältliche Polystyrol-Nanopartikel (engl.: *polystyrene nanoparticles*; PSNPs) mit einem mittleren Durchmesser von 50 nm verwendet. Die gereinigten Substrate wurden in die in Abbildung 22 gezeigte Halterung gespannt. In die Öffnung wurden 150 μL mit einer Konzentration von 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ gegeben.

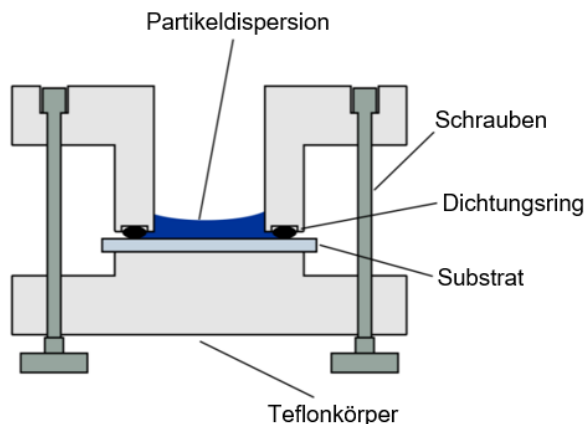


Abbildung 22: Schematischer Aufbau der Trocknungszelle aus Teflon im Querschnitt. Die beiden Hälften sind durch Schrauben verbunden. Das Platinsubstrat befindet sich zwischen den beiden Hälften und ist mithilfe eines Dichtungsringes eingespannt

Die Templatstrukturen wurden für 3 Tage bei Raumbedingungen (25 °C, etwa 50% Luftfeuchtigkeit) getrocknet. Weiterhin wurden auch Strukturen für 3 Tage bei einer Luftfeuchtigkeit von 90% gelagert und anschließend über 3 Tage bei Raumbedingungen getrocknet. Ein weiterer Probenotypus wurde für 3 h bei 60 °C getrocknet.

4.4.3 CSNPs als Templat

In dieser Arbeit wurden die nach den in Abschnitt 4.3.4 beschriebenen Synthesen hergestellte CSNPs_d-1 und CSNPs_d-2 frisch synthetisiert (engl.: *as synthesized*, a.s.) als Templatpartikel verwendet.

Es wurden die frisch synthetisierten Partikeldispersionen verwendet, welche mit Wasser auf eine Konzentration von $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ verdünnt wurden. Um den initialen Partikelgehalt der Dispersionen zu bestimmen, wurden 3 die Leermassen von 3 Wägeschalen bestimmt, in jede Schale 100 μL Dispersion gegeben und diese für 60 min bei 60 °C getrocknet. Nach dem Abkühlen wurden die Schalen ausgewogen und aus der Differenz die Konzentration errechnet.

Es wurde die in Abbildung 22 gezeigte Trocknungszelle verwendet. Auf das eingespannte, gereinigte Substrat wurden 150 μL der Dispersion gegeben. Die Struktur wurde für 3 Tage bei Raumbedingungen getrocknet.

Die Platinproben, welche mittels der hier beschriebenen Templatstruktur synthetisiert wurden, werden als Pt_d-1 a.s. (Templat: CSNPs_d-1 a.s.) und Pt_d-2 a.s. (Templat: CSNPs_d-2 a.s.) bezeichnet

4.4.4 Gefriergetrocknete CSNPs als Templat

Wie in Abschnitt 4.3.4 beschrieben wurden einige Partikel nach der Synthese gefriergetrocknet (engl.: *freeze dried*; f.d.). Um diese Nanopartikel zu dispergieren, wurde zu 15 mg eingewogenen Nanopartikeln 104 μL einer CTAB-Lösung in Wasser mit einer

Konzentration von $3.24 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ sowie 9.9 mL Wasser gegeben. Damit betrug die finale Konzentration der CSNPs $1.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ und die von CTAB $0.075 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Das Gemisch wurde in einem Glasgefäß für 20 min im Ultraschallbad behandelt. Um die Partikel vollständig zu dispergieren, wurde in einem zweiten Schritt der Ultraschallfinger (US-Finger) genutzt. Die Dispersion wurde mit Eis gekühlt. Der US-Finger (550 W) wurde mit 35% betrieben, wobei ein gepulster Modus mit jeweils einer Sekunde Betrieb und Pause verwendet wurde. Die gesamte Betriebszeit betrug 10 min .

Um übrige Aggregate zu entfernen, wurde die Dispersion für 1 min bei 500 G zentrifugiert und der abgesetzte Feststoff verworfen.

Zum Aufbringen wurden wieder $150 \mu\text{L}$ der Dispersion auf das gereinigte und in die Trocknungszelle (Abbildung 22) gespannte Substrat gegeben. Die Templatstruktur wurde für 3 d bei Raumbedingungen getrocknet.

Die Platinproben, welche mittels der hier beschriebenen Templatstruktur synthetisiert wurden, werden als Pt_d-1 f.d. (Templat: CSNPs_d-1 f.d.) und Pt_d-2 f.d. (Templat: CSNPs_d-2 f.d.) bezeichnet, wenn sie den a.s. Templaten gegenübergestellt werden. Ansonsten werden sie im weiteren Verlauf als Pt_d-1 und Pt_d-2 bezeichnet.

4.4.5 NPSNPs als Templat

Neben den Kern-Schale-Partikeln wurden auch PTMS-modifizierte und unmodifizierte NPSNPs als Templatpartikel verwendet. Zu diesem Zweck wurde eine Dispersion mit einer Partikelkonzentration von $1.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ und einer CTAB Konzentration von $0.075 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ hergestellt. Die Dispersionen wurden bei 15% der Leistung mit dem Ultraschallfinger behandelt. Es wurde im gepulsten Modus mit einer Pause und einer eingeschalteten Phase von jeweils 1 s und einer Gesamtdauer von 20 min gearbeitet.

Jeweils $150 \mu\text{L}$ der Dispersion wurden auf die Platinsubstrate gegeben, die sich in dem in Abbildung 22 gezeigten Aufbau befanden. Die Templatstruktur wurde für 3 d bei Raumbedingungen getrocknet.

Die Bezeichnung der Platinproben, welche über diese Template abgeschieden wurden, lautet im Folgendem: Pt_f (NPSNPs_b als Templat) und Pt_g (P-NPSNPs_b als Templat).

4.5 Elektrochemische Platindeposition

Als Platinpräkursor wurde Hexachloroplatinsäure Hexahydrat verwendet. Es wurden 1.56 g in 60 mL Wasser gelöst und der Lösung 5 mL Ethanol zugesetzt, um die Oberflächenspannung herabzusetzen und eine vollständige Infiltration der Templatstruktur zu gewährleisten. Eine Elektrolytlösung wurde für 20 Elektrolysen verwendet.

Die Elektrolyse wurde in der in Abbildung 23 dargestellten Elektrolysezelle durchgeführt. Die Zelle besteht aus zwei über Schrauben verbundenen Teflonwerkstücken. Das Templatbeschichtete Substrat ist zwischen den beiden Hälften fixiert. Vom Substrat wird eine runde Fläche mit einem Durchmesser von 1 cm als Arbeitselektrode genutzt. Die Dichtigkeit ist über einen O-Ring gewährleistet. In der verwendeten Dreielektrodenanordnung ist ein Platinnetz die Gegenelektrode und eine Silber/Silberchlorid-Elektrode die Referenz. Referenz und Gegenelektrode werden mit einem Deckel eingesetzt, der reproduzierbare Elektrodenabstände gewährleistet

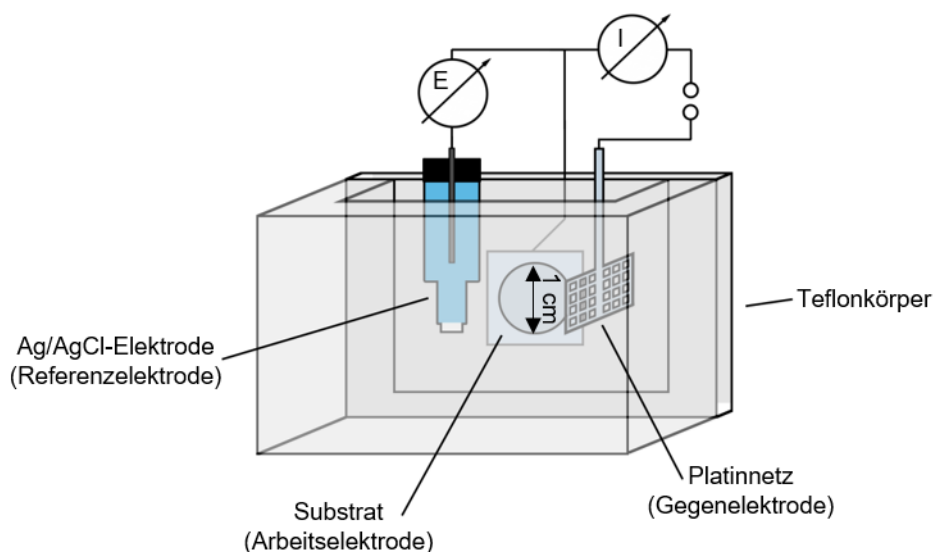


Abbildung 23: Darstellung der Elektrolysezelle. Das Substrat dient als Arbeitselektrode, das Platinnetz als Gegenelektrode und die Silber/Silberchlorid-Elektrode als Referenz.

Es wurde ein Potentiostat des Typs *VersaStat4* der Firmen AMATEK und PRINCETON APPLIED RESEARCH verwendet. Zur Datenverarbeitung wurde das Programm *VersaStudios* derselben Firma verwendet.

Es wurden die folgenden Programmeinstellungen für die elektrochemische Abscheidung verwendet:

Open Circuit Potential:	<i>Time per Points:</i> 1 s
	<i>Duration:</i> 120 s
	<i>Drift Rate:</i> 0 V·min ⁻¹
	<i>Total Points:</i> 120
Fast Potential Pulses:	<i>Number of Pulses:</i> 2
	<i>Puls 1:</i> 2 V (relativ zur Referenz) für 0.1 s
	<i>Puls 2:</i> 0 V (relativ zur Referenz) für 0.3 s
	<i>Time per Points:</i> 0.025 s
	<i>Cycles:</i> 4000

Nach erfolgter Platinabscheidung wurde die Probe mit Wasser und Isopropanol gespült und im Anschluss im Stickstoffstrom getrocknet.

Die Proben wurden für 72 h unter Rühren bei 25 °C in 120 mL Toluol extrahiert, die dazu verwendete Halterung ist in Abbildung 24 gezeigt. Nach Ablauf der Zeit wurden die Proben mit Toluol gespült und für weitere 2 h bei Raumtemperatur in neuem Lösungsmittel gerührt. Um auch die möglichen Reste von ionischen Tensiden zu entfernen, wurden die Proben mit Toluol und anschließend mit Ethanol gespült und für 45 min bei 80 °C unter Rühren in einer Rückflussapparatur mit einem Gemisch aus Ethanol und konzentrierter Salzsäure (Verhältnis 9:1) extrahiert. Die Proben wurden im Anschluss mit Ethanol, Wasser, Ethanol und Isopropanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.



Abbildung 24: Halterung für die Substrate während der Extraktion.

Einige Proben wurden calciniert, um das Templat zu entfernen, hierbei wurden die Proben für 4 Std bei 350 °C mit einer Aufheizrate von 1 °C·min⁻¹ unter Raumluft behandelt. Eine Übersicht über die Proben und die verwendete Methode ist in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3: Bezeichnung der porösen Platinsysteme, sowie die verwendeten Templatpartikel und Aufreinigungsverfahren.

Probenbezeichnung	Templatpartikel	Aufreinigung
Pt_d-1	CSNPs_d-1	Extraktion / Calcination
Pt_d-2	CSNPs_d-2	Extraktion / Calcination
Pt_e-1	PSNPs 50 nm	Extraktion / Calcination
Pt_f	NPSNPs_b	Calcination
Pt_g	P-NPSNPs_b	Calcination

4.6 Freisetzungsexperimente

Vor Beginn der Einlagerungen des jeweiligen Stoffes in die Proben wurden diese zweimal mit Wasser für 10 s und einmal mit Ethanol für 10 s im Ultraschallbad gereinigt. Im Anschluss wurden die Proben mit Ethanol und Isopropanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

4.6.1 Freisetzung von Metylenblau und Dexamethasonphosphat

Es wurden Freisetzungsversuche mit Dexamethasonphosphat (DMP) und Metylenblau (MB) durchgeführt. Das Protokoll war dabei identisch. Es wurde das blanke Platin, sowie die Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1 verwendet.

Sowohl für die Einlagerung, als auch für die Freisetzung wurden 5 mL Rollrandschnappdeckelgläser verwendet. Zuvor wurden diese zweimal für jeweils fünf Sekunden in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt.

Zum Zweck der Einlagerung wurde jede Probe mit der beschichteten Seite nach unten in ein zuvor gereinigtes Rollrandschnappdeckelglas gelegt. Zu jeder Probe wurden 500 μL einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ gegeben. Die Einlagerung lief über einen Zeitraum von 22 h. Um Blindproben herzustellen wurde das gleiche Verfahren durchgeführt. Anstelle der MB-, bzw. DMP-Lösung wurde jedoch reines Wasser verwendet. Von jeder Probenspezies wurden drei Proben mit MB, beziehungsweise DMP, inkubiert und drei als Blindwert verwendet.

Im Anschluss an die Einlagerung wurden an die Proben anhaftende Lösungsreste im Stickstoffstrom entfernt. Anschließend wurden die Proben gewaschen indem sie mit der beschichteten Seite nach unten für fünf Minuten in 500 μL Wasser gelagert wurden. Nach der Entnahme wurden Lösungsreste erneut im Stickstoffstrom entfernt und ein zweiter Waschschrift durchgeführt. Es wurde eine zweite DMP-Freisetzung durchgeführt, bei der das Waschen dahingehend verändert wurde, dass die jeweiligen Proben zweimal für jeweils fünf Sekunden mit Wasser gespült wurden.

Um die eingelagerten Stoffe wieder freizusetzen, wurden die Proben mit der beschichteten Seite nach unten in Rollrandschnappdeckelgläser gegeben. Zu jeder Probe wurden 500 μL Wasser gegeben. Das Wasser wurde zu bestimmten Zeitpunkten entnommen und durch neues Lösungsmittel ersetzt, dabei wurden artgleiche Proben gepoolt. Es wurden Zeitpunkte von 21 h, 45 h, 71 h und 117 h verwendet. Die Proben wurden während der Freisetzung bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gelagert. Die Überstände wurden nach der Entnahme gekühlt und ebenfalls unter Lichtausschluss gelagert.

Die Proben wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie vermessen. Zu diesem Zweck wurden jeweils 150 μL der Kalibrationsstandards und der Proben in 96 Well-Platten gefüllt und bei

einer Wellenlänge von 660 nm und 242 nm vermessen. Dabei wurden Kalibrationsstandards mit den Konzentrationen: $0 \mu\text{mL}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-5} \mu\text{mL}^{-1}$, $1,25 \cdot 10^{-4} \mu\text{mL}^{-1}$, $2,5 \cdot 10^{-4} \mu\text{mL}^{-1}$, $15 \cdot 10^{-4} \mu\text{mL}^{-1}$, $1,25 \cdot 10^{-3} \mu\text{mL}^{-1}$, $2,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{mL}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-3} \mu\text{mL}^{-1}$ und $1,25 \cdot 10^{-2} \mu\text{mL}^{-1}$ verwendet.

4.6.2 Freisetzung von BDNF

Die Einlagerung und Freisetzung von BDNF geschahen steril. Die verwendeten Behältnisse wurden mit Ethanol gespült und in die Sterilbank eingeschleust, das Ethanol sorgte dafür für die notwendige Sterilität. Die Proben wurden mit 500 μL Ethanol in ein Schnappdeckelglas gegeben. Dieses wurde ebenfalls von außen sterilisiert und eingeschleust. Das Ethanol wurde unter der Sterilbank abgedampft.

Als Medium für die Freisetzung und die Einlagerung wurde PBS (engl.: *phosphate buffered saline*) mit $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ BSA (engl.: *bovine serum albumin*) verwendet. Die Einlagerungslösungen enthielten $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}$ BDNF. Für die Blindproben wurde nur PBS/BSA verwendet. Die Einlagerung des Wirkstoffes geschah mit 500 μL in Rollrandschnappdeckgläsern unter der Sterilbank für 24 h bei Raumtemperatur in 500 μL Medium. Nach der Einlagerung wurden die Proben in ein jeweils sauberes Schnappdeckelglas mit 1 mL PBS/BSA entnommen und in ein weiteres sauberes Gefäß mit 1 mL Medium gegeben. Für den dritten Waschschritt wurde das Medium aus dem Schnappdeckelglas entnommen und durch 500 μL PBS/BSA ersetzt, die wieder entnommen und durch neues Medium ersetzt wurden. Von jeder Probenspezies wurden drei Proben mit BDNF inkubiert und drei als Blindwert verwendet.

Die zuletzt zugegebenen 500 μL PBS/BSA verblieben für 23 h auf den Proben und wurden danach entnommen und durch frisches Medium ersetzt. Weitere Proben wurden nach 50 h, 72 h, 124 h, 167 h und 239 h entnommen. Die entnommenen Proben wurden gemäß ihrer Zugehörigkeit gepoolt. Das bedeutet, dass von den Proben jeweils 100 μL entnommen wurden und mit 100 μL der beiden anderen Proben der gleichen Spezies vereint wurden. Diese gepoolten Proben wurden in drei Aliquoten gelagert. Die verbliebenen 200 μL wurden jeweils separat gelagert. Bis zur weiteren Verwendung wurden die Überstände eingefroren und bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die Konzentrationen des BDNFs wurden über einen ELISA (engl.: *enzyme-linked immunoadsorbant assay*) bestimmt.

Durchführung des ELISAs

Es wurde ein *Human BDNF ELISA Kit* der Firma BOSTER BIOLOGICAL TECHNOLOGY verwendet.

Vor Beginn des ELISAs wurden die zu vermessenden Proben auf Raumtemperatur gebracht. Um eine homogene Durchmischung der Proben zu gewährleisten, wurde jede Probe für 10 s mit dem Vortexer behandelt. Außerdem wurde das mitgelieferte Pulver des Waschpuffers

(PBS) in 1 L Wasser gelöst. Die Proben wurden mit dem *sample diluent* 1:3 und 1:20 verdünnt um zu gewährleisten, dass die Konzentration im Nachweisbereich des ELISAs ($31.2 \text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ bis $2000 \text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$) liegt. Um den Einfluss von Platin^{IV} auf den Nachweis von BDNF zu untersuchen wurden außerdem Proben mit $0.1 \text{ ng}\cdot\text{mL}$ BDNF, sowie $0.1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, $0.5 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, $1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ und $100 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ Hexachlorplatinsäure angesetzt.

Zum Ansetzen der Kalibration wurde das gleiche BDNF verwendet, welches bereits zur Einlagerung und Freisetzung verwendet wurden Standards mit den Konzentrationen $31.2 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, $62.5 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, $125 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, $250 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, $1000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ und $2000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ BDNF angesetzt. Als Medium wurde dabei der *sample diluent* verwendet.

Es wurde die im Kit enthaltende 96-Well Platte verwendet. Diese ist mit BDNF-spezifischen Antikörpern beschichtet. In jedes Well wurden $100 \text{ }\mu\text{L}$ der Standards, bzw. der Proben gegeben. Zwei Wells wurden mit $100 \text{ }\mu\text{L}$ des reinen *diluent* befüllt. Die Platte wurde abgedeckt und für 90 min bei $37 \text{ }^\circ\text{C}$ inkubiert. Während dieser Zeit ist es dem BDNF möglich an die Antikörper zu binden.

Im nächsten Schritt wurde die Platte geleert und Reste durch wiederholtes klopfen auf Papiertücher entfernt. In jedes Well wurden $100 \text{ }\mu\text{L}$ der biotynilierten Antin-Human BDNF Antikörperlösung gegeben. Diese wurde zuvor aus 12 mL *antibody diluent* und $121.2 \text{ }\mu\text{L}$ der konzentrierten Antikörperlösung hergestellt und auf $37 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgewärmt. Die Platte wurde erneut abgedeckt und für 60 min bei $37 \text{ }^\circ\text{C}$ inkubiert. Der Antikörper bindet an das zuvor angebundene BDNF und wird auf der Platte fixiert.

Anschließend wurde wieder die Platte wieder geleert und die Reste entfernt. Um weitere Anhaftungen zu entfernen wurden die Wells mit dem PBS-Waschpuffer gewaschen. Zu diesem Zweck wurde jedes Well mit $300 \text{ }\mu\text{L}$ Puffer befüllt, entleert und anhaftende Reste durch wiederholtes Ausklopfen entfernt. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Danach wurden in jedes Well $100 \text{ }\mu\text{L}$ der Avidin-Biotin-Perioxidase-Komplex-Lösung gegeben. Diese war zuvor aus 12 mL des entsprechenden Komplex-*diluent* und $121.2 \text{ }\mu\text{L}$ der konzentrierten Avidin-Biotin-Perioxidase-Komplex-Lösung angesetzt und auf $37 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgewärmt worden. Die Platte wurde ein weiteres Mal abgedeckt und für 30 min bei $37 \text{ }^\circ\text{C}$ inkubiert. Dadurch ist es dem Avidin im Komplex möglich an das Biotin des zuvor gebundenen Antikörpers zu binden und somit auf der Platte verankert zu werden. Gemeinsam mit dem Avidin wird der gesamte Komplex, inklusive der Peroxidase angebunden.

Nach dem Ablauf der Zeit wurde die verbleibende Lösung aus der Platte entfernt und nach dem oben beschriebenen Prozedere fünf Mal gespült. In jedes Well wurden $90 \text{ }\mu\text{L}$ des Farb-Entwicklungsreagenz gegeben. Bei den hohen Konzentrationen der Kalibration war bereits nach kurzer Zeit eine leichte Blaufärbung zu erkennen. Die Platte wurde abgedeckt und für weitere 15 min bei $37 \text{ }^\circ\text{C}$ inkubiert. Während dieser Zeit ist es der Peroxidase möglich das im

Reagenz enthaltende 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin zu 3,3',5,5'-tetramethylbenzidin diimin zu oxidieren, wodurch die Blaufärbung zustande kommt.

Im letzten Schritt wird diese Oxidation gestoppt. Aus diesem Grund werden in jedes Well 100 μL der Stop-Lösung gegeben. Diese ist sauer, die Peroxidase verliert ihre Funktionsfähigkeit und das Absorptionsmaximum des Farbstoffes verschiebt sich, so dass die Lösung gelb erscheint.

Die Platte wurde direkt im Anschluss bei 450 nm mittels UV/Vis-Spektroskopie vermessen.

4.7 Zellkulturuntersuchungen

In den folgenden Unterkapiteln ist beschrieben, wie die Zellkulturuntersuchungen an Fibroblasten und Spiralganglionneuronen durchgeführt wurden. Die Untersuchungen wurden dabei in der Arbeitsgruppe von PD Dr. ATHANASIA WARNECKE von Dr. JENNIFER SCHULZE der HNO an der Medizinischen Hochschule Hannover durchgeführt.

4.7.1 Fibroblasten

Die zu untersuchenden Proben wurden sterilisiert, indem sie mit 500 μL Ethanol in ein Rollrandschnappdeckelglas gegeben wurden, welches von außen mit Ethanol sterilisiert und in die Sterilbank eingebracht wurde. Dort wurde das Ethanol für 72 h abgedampft. Im Anschluss wurden 500 μL Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) hinzugegeben. Das Medium enthielt als weitere Zusätze 10% FCS (engl.: *fetal calf serum*), 1% Penicillin und 1% Streptomycin. Für fünf Tage wurden die Proben bei Raumtemperatur in das Medium inkubiert. Danach wurde das Medium abgenommen und bis zur weiteren Verwendung eingefroren. Je Probentypus wurden drei parallele Ansätze durchgeführt. Neben den Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1 wurden auch Substrate mit dichtem Platin, Silicium-Waferstücke ohne Platin und reines Medium verwendet. Letzteres wurde dabei ohne Probe für fünf Tage im Gefäß gelagert.

Die NIH3T3-Fibroblasten wurden nach dem Auftauen zunächst bei 37 °C und 5% Kohlenstoffdioxid in DMEM kultiviert. Im Anschluss wurden 1 000 lebendige Zellen in jedes Well einer 96-Well Platte gegeben. Zu diesem Zweck wurden tote Zellen über Trypanblau angefärbt und nicht mitgezählt. Die Zellen wurden für weitere drei Tage kultiviert und das Medium anschließend gegen die Überstände ausgetauscht und für weitere 24 h kultiviert.

Zur Bestimmung der Zellviabilität wurde der MTT-Test durchgeführt. Dabei wurde das Medium der kultivierten Zellen abgesaugt und durch 100 μL einer 0.5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ Lösung ersetzt. MTT ist die Abkürzung für 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromid. Dieser Farbstoff kann durch NADH und NADPH reduziert

werden, was eine Farbänderung nach sich zieht. Das Medium wurde abgesaugt und zu jedem Well 100 μL Isopropanol gegeben. Anschließend wurde die Extinktion bei 570 nm gemessen.

4.7.2 Spiralganglionneuronen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf zwei Arten Proben für die Untersuchung der Überlebensrate von Spiralganglion Neuronen (engl.: *spiral ganglion neurons*, SGNs) generiert. Zum einen wurden die Proben Pt_d-2, Pt_e-1 und dichtes Platin steril in DMEM (10% FCS, 1% Penicillin, 1% Streptomycin) inkubiert. Dies geschah für fünf Tage bei Raumtemperatur. Zum anderen wurden die gepoolten Überstände der BDNF-Freisetzung (Abschnitt 4.6.3) nach 23 h verwendet.

Die SGNs wurden aus den Gehörschnecken von neonatalen Sprague Dawley Ratten (postnatale Tage 3-5) gewonnen. Zu diesem Zweck wurden die SGNs zunächst in HBSS (engl.: *Hanks' balanced salt solution*) zentrifugiert. Zu den Zellen aus 20 Tieren wurden 2 mL einer Verdaulösung (HBSS, 0.1% Trypsin, 0.01% DNase) gegeben und für 16 min bis 18 min bei 37 °C inkubiert und intermittierend geschüttelt. Die Zellen wurden anschließend durch Zentrifugation von der Verdaulösung abgetrennt und es wurden 200 μL warmes FCS hinzugegeben, wodurch der Verdau gestoppt wird. Die Zellen wurden dreimal mit einem Milliliter serumfreien Medium gewaschen und danach auf 1 mL Medium aufgefüllt und im Anschluss re-suspendiert.

Die Zusammensetzung des Kulturmediums für SGNs ist im Anhang zu finden. Zum Kultivieren wurden außerdem 96 Well Platten verwendet, die zuvor mit poly D/L-Ornithine (1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) und Laminin (0.01 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) beschichtet wurden. Als Positivkontrolle (PK) wurden drei Wells mit Medium mit einer BDNF-Konzentration von 50 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ verwendet. Außerdem wurden drei Wells mit FCS bestückt. Als Negativkontrolle (NK) diente die beschichtete Platte mit reinem Medium. Die weiteren Wells wurden mit den oben beschriebenen Überständen bestückt. Als Einsaatkontrolle dienten drei weitere Wells mit reinem Medium. Die Kultivierung wurde bei 37 °C durchgeführt.

Um die Überlebensrate der SGNs zu quantifizieren, wurden die Zellen fixiert, dies geschah für die Einsaatkontrolle nach 4 h und für die restlichen Proben nach 48 h. Zu diesem Zweck wurde das Medium abgenommen und zu jedem Well 100 μL eines 1:1 Methanol-Aceton-Gemischs gegeben. Das Fixieren geschah für 10 min bei Raumtemperatur. Im weiteren Verlauf wurde das Lösungsmittelgemisch entfernt und die Wells jeweils dreimal mit 150 μL PBS gewaschen. Zu den fixierten Zellen wurden weitere 150 μL PBS gegeben und diese bei 4 °C bis zur Färbung gelagert.

Da die Zellkulturen neben den SGNs auch andere Zelltypen wie Fibroblasten oder Gliazellen enthalten, wurde eine SGN-spezifische Färbung verwendet. Zu diesem Zweck wurden ein












200 kD Maus-Neurofilament Antikörper, ein sekundärer, biotinylierter Antikörper und ein Avidin-Biotin-Peroxidase-Komplex im Rahmen des Vectastain® Elite® ABC Kits verwendet. Dabei wurde ein bereits beschriebenes Protokoll befolgt.^[210] Durch die Zugabe von Diaminobenzidin konnten die Antikörperkomplexe visualisiert werden. Zum Auszählen der Zellen wurde ein Mikroskop des Typs *CKX41* der Firma OLYMPUS verwendet. Die Überlebensrate ergibt sich aus der Anzahl der beobachteten Neuronen und der mittleren Saatkichte, welches die mittlere Neuronenzahl in der Einsaatkontrolle ist.

5 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Ergebnissen der Nanopartikel-Synthesen, sowie der Verwendung dieser NPs als Templat zur Platin-Deposition. Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche Silica-Kern-Polystyrol-Schale-Partikel synthetisiert, die hier entsprechend charakterisiert und auf ihre Eignung als Templatpartikel untersucht werden. Mithilfe einiger Templatpartikel, wurden Platinsysteme aufgebaut, die im Folgenden charakterisiert und bezüglich der Verwendung als Medikament-Freisetzungssystem und Biomaterial behandelt werden.

In Tabelle 4 ist eine Übersicht der Proben gezeigt, die in diesem Kapitel behandelt werden. Wurden die Nanopartikel als Templatmaterial für die Platindeposition verwendet, ist die Probenbezeichnung des Platins ebenfalls aufgeführt. Die Messungen zu den jeweiligen Proben sind in den gezeigten Farben gehalten.

Tabelle 4: Übersicht der in Kapitel 5 behandelten Proben. Es sind die synthetisierten Nanopartikel aufgelistet. Wurden die Partikel als Templat verwendet, ist die entsprechende Platinprobe ebenfalls aufgelistet. Die in Kapitel 5 gezeigten Messungen sind in den aufgeführten Farben gehalten.

Nanopartikel	Platinbeschichtung	Farbe
NPSNPs_a (S. 65)	-	
NPSNPs_b (S. 67)	Pt_f (S. 98)	
NPSNPs_b calc (S. 67)	-	
MAP-NPSNPs_a (S. 72)	-	
P-NPSNPs_b (S. 74)	Pt_g (S. 98)	
CSNPs_a (S. 78)	-	
CSNPs_b (S. 80)	-	
CSNPs_c (S. 82)	-	
CSNPs_d-1 (S. 86)	Pt_d-1/-3 (S. 106)	
CSNPs_d-2 (S. 86)	Pt_d-2/-4 (S. 113)	
PSNPs (S. 76)	Pt_e (S. 101)	

5.1 Synthese und Charakterisierung der Nanopartikel

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit verschiedenen synthetisierten Nanopartikeln und deren Charakterisierung. Zunächst werden die nanoporösen Silica-Nanopartikel (NPSNPs) charakterisiert, und im Anschluss die Modifizierung selbiger charakterisiert. Außerdem

werden auch die erworbenen Polystyrol-Nanopartikel, sowie die synthetisierten Kern-Schale-Nanopartikel untersucht und charakterisiert.

5.1.1 Silica Nanopartikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche NPSNPs synthetisiert. Im Folgenden ist die Charakterisierung beider Systeme ausgeführt. Zunächst wird dabei auf die NPSNPs_a eingegangen. Diese wurden über eine veränderte Synthese nach HUO *et al.*^[139] hergestellt und sind die in der Arbeitsgruppe Behrens standardmäßig verwendeten NPSNPs. Die Charakterisierung geschah lediglich oberflächlich, mittels IR, DLS, Zeta-Potential-Messungen und TEM-Aufnahmen. Die NPSNPs_a sollten als Grundmaterial für die Anbindung von MAPTMS und weiterhin als Kern für die CSNPs-Synthesen, beschrieben in Abschnitt 5.1.4, dienen. Weiterhin werden die NPSNPs_b behandelt, die gemäß einer Synthese von NANDIYANTO *et al.*^[160] hergestellt wurden. Sie dienten als Kern für die CSNPs, die in Abschnitt 5.1.5 behandelt werden und auch als Templamaterial für den Aufbau von porösem Platin verwendet wurden. Somit wurden neben IR, DLS, Zeta-Potential-Messungen und TEM-Aufnahmen auch TG-Messungen und Stickstoff-Physisorptionsmessungen durchgeführt.

NPSNPs_a

Die hergestellten Nanopartikel wurden im Anschluss an die Synthese calciniert. Zunächst wurde ein IR-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 25 dargestellt ist. Zu sehen sind die charakteristischen Silica-Banden. Insbesondere die asymmetrische Si–O–Si Streckschwingung im Bereich um 1050 cm^{-1} , die Si–OH Deformationsschwingung bei 960 cm^{-1} und die Si–O-Deformationsschwingung bei 810 cm^{-1} und die O–Si–O-Deformationsschwingung bei 461 cm^{-1} sind zu erkennen. Die Schwingungen bei 1630 cm^{-1} und im Bereich vom 3000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} gehören zu adsorbiertem Wasser. Schwach ausgeprägte Schwingungen bei 2920 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} deuten auf die Anwesenheit von Alkylgruppen hin, daher besteht die Möglichkeit, dass geringe Restmengen des SDAs vorhanden waren.^[211,212] Aufgrund der erkennbaren Schwingungsbanden kann von einer erfolgreichen Synthese eines Silica-Materials ausgegangen werden.

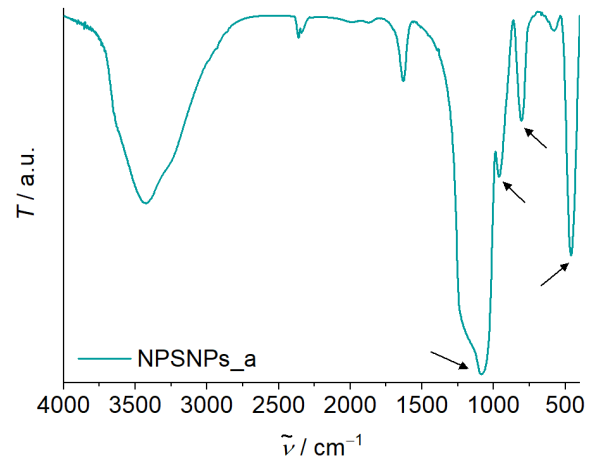


Abbildung 25: IR-Spektrum der calcinierten NPSNPs_a. Zu sehen sind die charakteristischen Silica-Schwingungen (durch Pfeile markiert), sowie Alkylschwingungen und Schwingungen, die adsorbiertem Wasser zuzuordnen sind.

Weiterhin wurden DLS- und Zeta-Potential-Messungen durchgeführt. Das Zeta-Potential der NPSNPs_a betrug in Wasser -34 ± 1 mV. Die DLS-Größenverteilung ist in Abbildung 26 aufgeführt, wobei drei Kurven gezeigt sind. Die Kurven wurden nacheinander aufgenommen. Da sie eine gute Übereinstimmung miteinander zeigten und auch die Intensitäts-gewichtete Verteilung vergleichsweise geringe Änderungen zeigte, ist davon auszugehen, dass die Nanopartikel über den Zeitraum der Messung weitestgehend stabil waren. Die Stabilität der Partikel kann über das hohe Zeta-Potential erklärt werden. Der Anteils-gewichtete Durchmesser der NPSNPs_a betrug 79 ± 2 nm. Der Polydispersitätsindex (PDI) betrug 0.38 ± 0.04 . Dies bedeutet, dass die Verteilung polydispers ist. Grund dafür ist eine Agglomeration und Aggregation der Primärpartikel zu größeren Partikeln, bzw. eine nicht vollständige Dispersion. Erkennbar ist dies an der Intensitäts-gewichteten Verteilung. Große Partikel streuen mehr Licht und sind in dieser Darstellung stärker repräsentiert. Dadurch ist auch eine geringere Veränderung an der Menge größerer Partikel leichter zu identifizieren. Beginnend bei $4 \mu\text{m}$ war ein zweiter Peak erkennbar, der auf nicht dispergierte Aggregate oder Agglomerate schließen lässt. Oberhalb von $6 \mu\text{m}$ waren keine Partikel mehr detektierbar, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass diese schneller sedimentierten, als sie gemessen wurden.

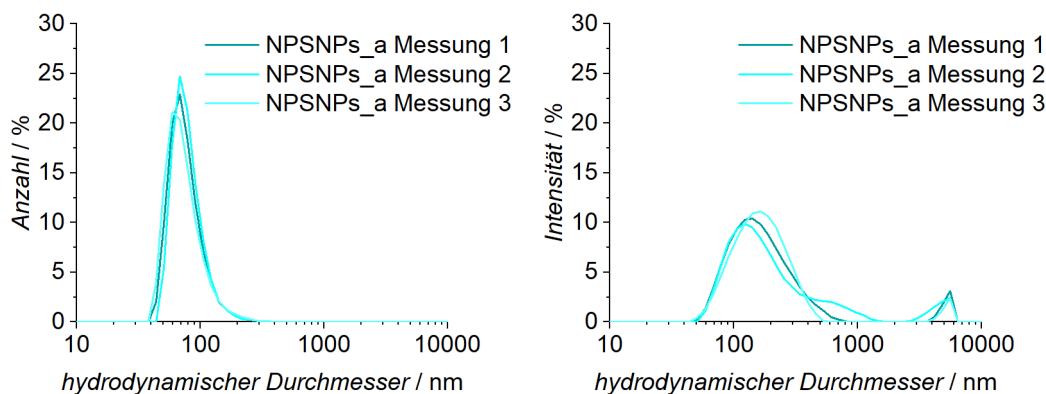


Abbildung 26: DLS-Messungen der NPSNPs_a; Anzahl-gewichtete Verteilung (links) und Intensitäts-gewichtete Verteilung (rechts). Gezeigt sind drei Messungen, die hintereinander durchgeführt wurden. Die Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung, was darauf hindeutet, dass die NPs über den Zeitraum der Messung stabil waren. Es ergibt sich ein mittlerer hydrodynamischer Durchmesser von 79 ± 2 nm.

Im Vergleich zu der DLS-Größenverteilung, kann die Größe der NPs auch anhand von TEM-Aufnahmen bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 27 gezeigt. Die abgebildeten Partikel sind sphärisch mit einem mittleren Durchmesser von 40 ± 4 nm. Dabei ist das Porensystem der Nanopartikel ebenfalls erkennbar.

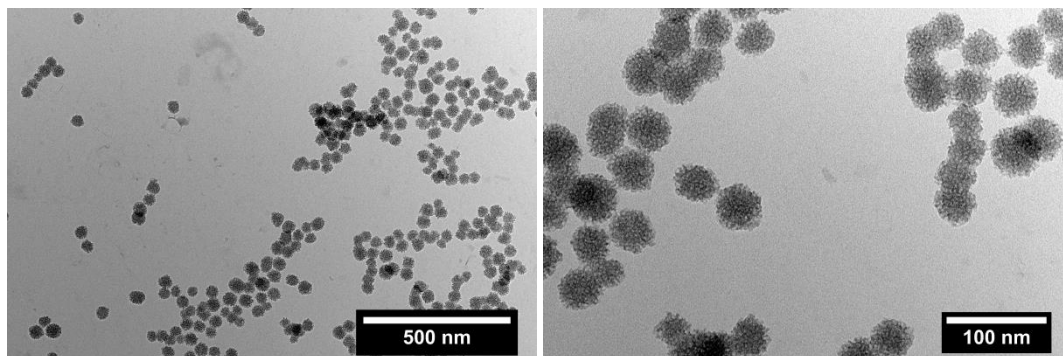


Abbildung 27: TEM-Aufnahmen der NPSNPs_a im Anschluss an die Calcination. Es sind sphärische Nanopartikel erkennbar, die ein gleichmäßiges poröses System aufweisen. Die mittlere Größe beträgt 40 ± 4 nm.

Die ermittelten Unterschiede zwischen den mittleren Durchmessern der DLS- und TEM-Messungen sind darauf zurückzuführen, dass DLS-Messungen Agglomerate und Aggregate beinhalten und die Solvathülle ebenfalls von der Messung erfasst wird. Anhand der TEM-Aufnahmen wird lediglich die Größe der Primärpartikel bestimmt.

Die Synthese der NPSNPs_a verlief erfolgreich. Anhand des IR-Spektrums wird deutlich, dass es sich um ein Silica-Material handelte. Es wurden sphärische Silica-Nanopartikel mit einer Primärpartikelgröße von etwa 40 nm hergestellt (anhand von TEM-Aufnahmen), die in Dispersion Aggregate und Agglomerate aufwiesen, was aus den DLS-Untersuchungen hervorging. Die Porosität dieser NPs wurde in dieser Arbeit nicht weitergehend untersucht. Die TEM-Aufnahmen ließen jedoch auf die Anwesenheit von Nanoporen schließen. Diese Ergebnisse decken sich mit vorhergegangenen Untersuchungen aus der Arbeitsgruppe BEHRENS.^[26,27]

NPSNPs_b

Im Folgendem werden sowohl die Daten der calcinierten (calc) und der nicht calcinierten (engl.: *as synthesized*; a.s.) NPSNPs_b diskutiert.

Von beiden Proben wurden IR-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 28 gezeigt sind. Beide Proben wiesen die charakteristischen Silica-Schwingungen (rote Pfeile) auf: Die asymmetrische Si–O–Si Streckschwingung im Bereich um 1100 cm^{-1} , die Si–OH Deformationsschwingung bei 970 cm^{-1} die Si–O-Deformationsschwingung bei 800 cm^{-1} und die O–Si–O-Deformationsschwingung bei 461 cm^{-1} . Des Weiteren sind auch die Schwingungen von adsorbiertem Wasser bei 1650 cm^{-1} und im Bereich vom 3000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} erkennbar. Der deutlichste Unterschied ist bezüglich der Alkylschwingungen (2920 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} und 1460 cm^{-1}), gekennzeichnet durch die schwarzen Pfeile erkennbar. Während die Schwingungen bei den nicht calcinierten NPSNPs_b stark ausgeprägt waren, lagen sie bei den calcinierten NPSNPs_b nur mit einer geringen Intensität vor. Die Ursache der Alkylschwingungen liegt in der Anwesenheit der strukturdirigierenden Agenzien CTAB und Polystyrol. Da die Schwingungen nach der Calcination immer noch zu beobachten waren, ist anzunehmen, dass die organischen Bestandteile nicht restlos entfernt werden konnten.

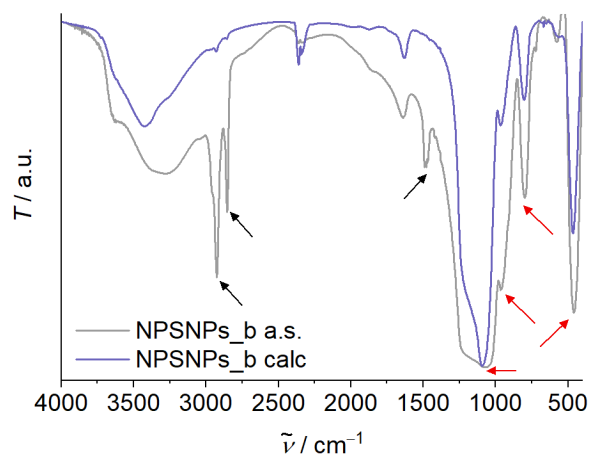


Abbildung 28: IR-Spektren der calcinierten (calc) und nicht calcinierten (a.s.) NPSNPs_b. Bei beiden Spektren sind die Silica-Schwingungen (rote Pfeile) deutlich erkennbar. Bei den NPSNPs_b a.s. ist darüber hinaus eine ausgeprägte Abnahme der Alkylschwingungen (schwarze Pfeile) zu verzeichnen. Ein geringer Bestandteil besteht auch nach der Calcination fort.

Die unterschiedlichen organischen Anteile werden auch mittels thermogravimetrischer Messungen deutlich. Die temperaturabhängigen Massenverluste sind in Abbildung 29 abgebildet. Beide Proben wiesen im Bereich unterhalb von 200 °C einen ähnlichen Massenverlust auf. Dabei verliert die calcinierte Probe etwa 2% und die nicht calcinierte etwa 4%. Diese Verluste sind auf Lösungsmittelrückstände, wie beispielsweise Wasser im Porensystem der NPs, zurückzuführen. Oberhalb von 200 °C verbrennen die organischen Bestandteile der Probe und es kann außerdem die Kondensation im Silicagerüst voranschreiten, was zur Wasserabspaltung und zu einem Massenverlust führt. Die NPSNPs_b-

calc verlieren 1% ihrer Masse. Dies ist primär auf ein Voranschreiten der Kondensation zurückzuführen. Jedoch lagen, wie anhand der IR-Spektren festgestellt, auch geringe Rückstände des SDAs vor, welche zusätzlich verbrannten. Die NPSNPs_b-a.s. verloren weitere 22% ihrer initialen Masse, dies ist auf die Oxidation der SDAs (CTAB und Polystyrol) zurückzuführen. Werden die Massenverluste dahingehend korrigiert, dass die Lösungsmittelmenge von der Gesamtmasse abgezogen wird, ergeben sich Werte von 1%, bzw. von 23%.

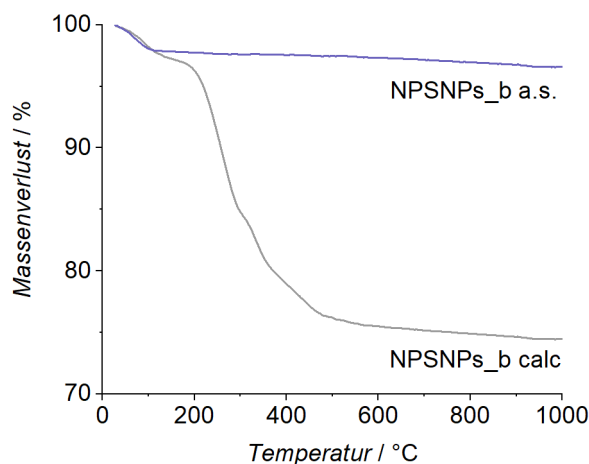


Abbildung 29: Thermogravimetrische Messungen der calcinierten und nicht calcinierten NPSNPs_b. Es ist erkennbar, dass beide Proben einen geringen Massenverlust im Temperaturbereich unter 200 °C aufweisen. Dies ist auf adsorbierte Lösungsmittel (z.B. Wasser) zurückzuführen. Oberhalb von 200 °C weist die calcinierte Probe einen Massenverlust von 1% und die nicht calcinierte Probe von 23% auf.

Die Größenverteilungen der beiden Proben wurden über die dynamische Lichtstreuung quantifiziert. Dabei wurde jede Probe drei Mal hintereinander gemessen. Die Größenverteilungen sind in Abbildung 30 gezeigt. Es wird deutlich, dass sich die einzelnen Messungen einer Probe unterscheiden, die Messungen beider Proben aber über einen ähnlichen Bereich verteilt sind. Bei beiden Proben ist das Auftreten eines zweiten Peaks bei höheren Durchmessern erkennbar. Diese Partikel höherer Durchmesser traten deutlicher in der Intensitäts-gewichteten Verteilung auf. Dies liegt an der stärkeren Lichtstreuung durch größere Partikel. Anhand der Intensitäts-gewichteten Verteilungen war auch eine deutliche Verschiebung zu größeren Durchmessern über die drei Messungen erkennbar. Sie sind in erster Linie auf das Vorliegen von Aggregaten oder Agglomeraten zurückzuführen. Die hier gezeigte Anzahl-gewichtete Verteilung wurde wahrscheinlich durch die Primärpartikel dominiert. Die mittleren hydrodynamischen Durchmesser betragen 84 ± 23 nm für die NPSNPs_b-a.s. und 102 ± 12 nm für die NPSNPs_b-calc. Im Rahmen ihrer Abweichungen und den großen Schwankungen der Messung, ist davon auszugehen, dass die Durchmesser der Primärpartikel durch die Calcination nicht beeinflusst wurden. Vor der Calcination wiesen die NPs ein Zeta-Potential von -20 ± 1 mV und nach der Calcination von -31 ± 1 mV auf. Dieser Unterschied ist auf den Verlust des positiven CTABs und Polystyrol (positiv geladen aufgrund

des verwendeten Initiators) während der Calcination zurückzuführen. Auch wenn ein Zeta-Potential mit einem Betrag größer als dreißig eine stabile Dispersion bilden sollte, wird dies für die NPSNPs_b-calc nicht beobachtet. Einerseits ist der Betrag des Zeta-Potential an der Grenze dieses Richtwertes und andererseits bietet Silica, insbesondere in wässrigen Medien, eine reaktive Oberfläche, weshalb zur zwischenpartikulären Kondensationsreaktion kommen kann, obwohl sich die Partikel gegenseitig abstoßen. Beide Proben konnten mit Polydispersitätsindizes von 0.49 ± 0.07 für die calcinierten und 0.44 ± 0.01 für die nicht calcinierten NP als polydispers eingestuft werden.

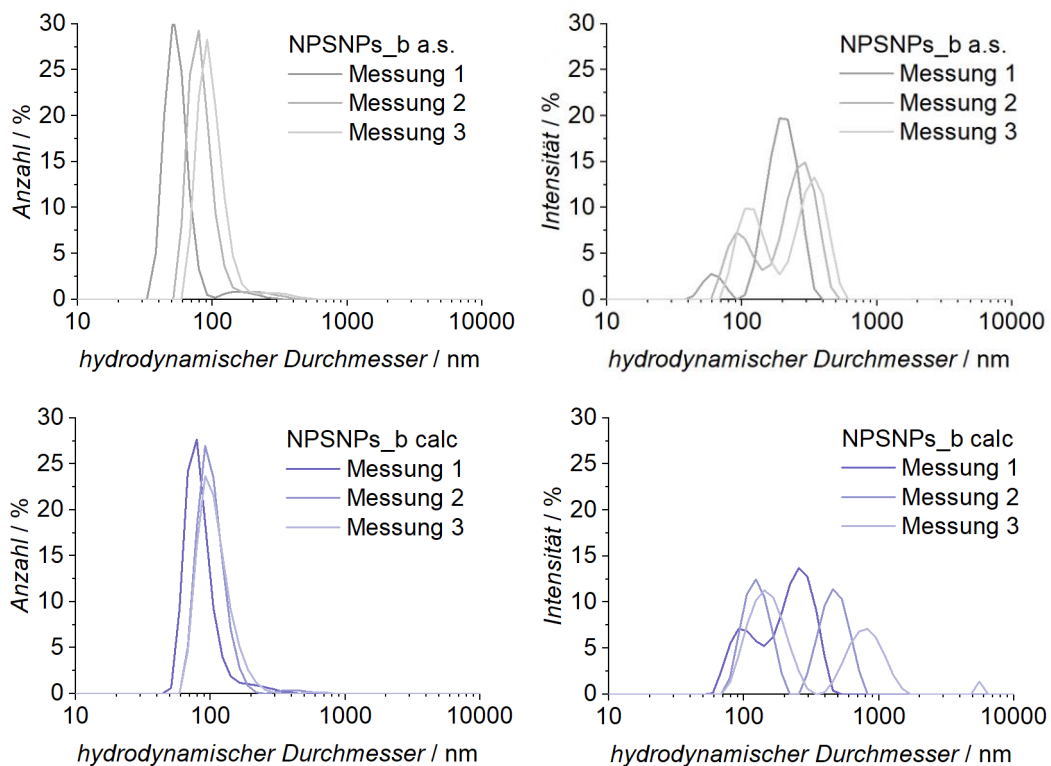


Abbildung 30: DLS-Messungen der calcinierten und nicht calcinierten NPSNPs_b, links: Anzahl-gewichtete Verteilungen, rechts: Intensitäts-gewichtete Verteilungen. Die starken Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen sind darauf zurückzuführen, dass die Dispersionen über den Zeitraum der Messung nicht stabil sind. Die mittleren hydrodynamischen Durchmesser betragen 84 ± 23 nm für die NPSNPs_b-a.s. und 102 ± 12 nm für die NPSNPs_b-calc.

Um das Porensystem der NPSNPs_b zu charakterisieren wurden Stickstoff-Physisorptionsmessungen angefertigt. Die dazugehörigen Isothermen sind in Abbildung 31 dargestellt. Anhand der Isothermen wird deutlich, dass an die calcinierten Partikel ein größeres Stickstoffvolumen adsorbieren konnte. Die entsprechenden BET-Oberflächen betragen für die NPSNPs_b-a.s. $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und für die NPSNPs_b-calc $590 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Durch die Calcination wurden die SDAs aus den Poren entfernt und die BET-Oberfläche vergrößerte sich. Das gesamte Porenvolumen der nicht calcinierten Partikel beträgt $0.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und das der calcinierten Partikel $0.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und nahm somit durch die Calcination und das damit einhergehende Entfernen des Templates zu.

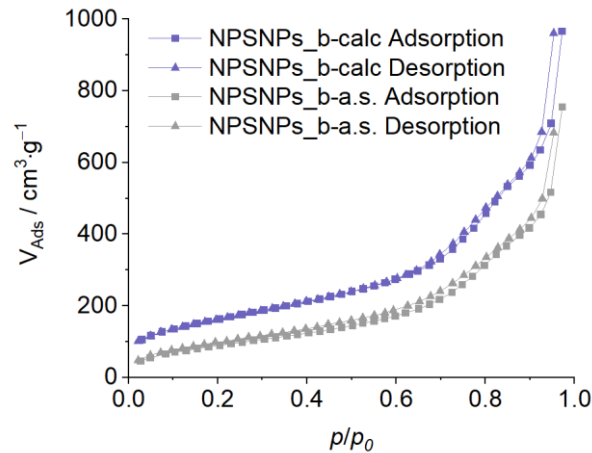


Abbildung 31: Stickstoff-Physisorptionsisothermen der calcinierten (calc) und nicht calcinierten (a.s.) NPSNPs_b. Es sind sowohl die Adsorptions- (■), als auch die Desorptionszweige (▲) gezeigt.

Die Porenweitenverteilung kann über die DFT-Methode ermittelt werden. Diese ist für beide Proben in Abbildung 32 gezeigt. Es ist erkennbar, dass sich in beiden Fällen die Porenweite zwischen 30 Å und 80 Å bewegt. Dabei liegen die beiden höchsten Maxima bei etwa 35 Å und 80 Å. Die Porenweite scheint sich durch die Calcination nicht ausschlaggebend zu ändern.

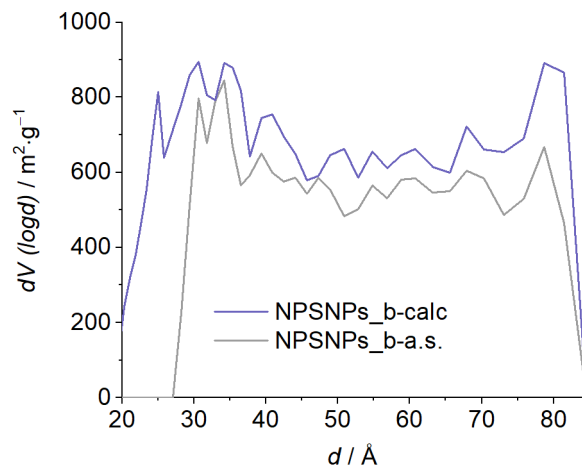


Abbildung 32: Porenweitenverteilungen (DFT) der calcinierten (calc) und nicht calcinierten (a.s.) Nanopartikel. Die Porenweite bewegt sich zwischen 30 und 80 Å.

Anhand von TEM-Aufnahmen (Abbildung 33) wurde die mittlere Größe der sphärischen Primärpartikel bestimmt: Sie betrug 58 ± 6 nm. Verglichen mit den DLS-Messungen ist der ermittelte Wert geringer. Dies ist auf das Vorliegen, bzw. die Bildung, von Aggregaten und Agglomeraten in wässriger Dispersion zurückzuführen. Auf den Aufnahmen ist darüber hinaus das Porensystem der Nanopartikel deutlich zu erkennen. Die Poren wiesen eine weite Öffnung zur Außenseite der Partikel auf und verjüngten sich zur Mitte. Dies erklärt die gleichmäßige Porenverteilung zwischen 3 nm und 8 nm.

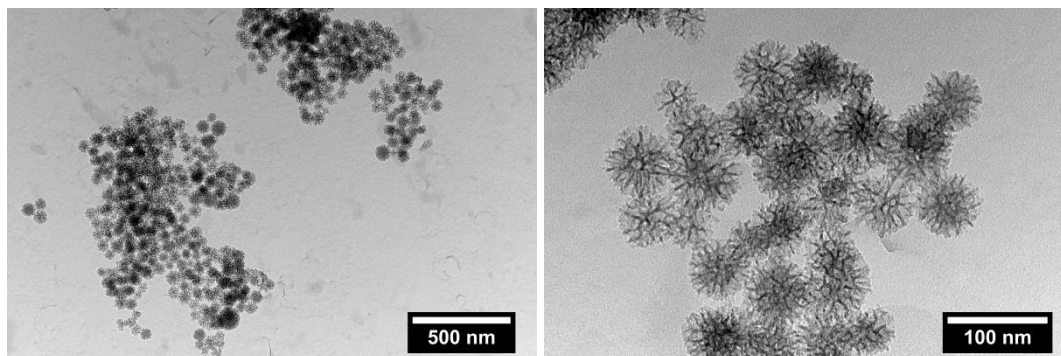


Abbildung 33: TEM-Aufnahmen der nicht calcinierten NPSNP_b. Es sind sphärische Nanopartikel erkennbar. Außerdem lassen sich die Poren der Nanopartikel ausmachen. Die mittlere Größe beträgt 58 ± 6 nm.

Die Synthese der NPSNPs_b verlief insofern erfolgreich, dass es sich um nanopartikuläres Silica handelt, welches Poren im Nanometerbereich besitzt. In Dispersion lagen mit einer hohen Wahrscheinlichkeit Agglomerate oder Aggregate vor. Durch die Calcination war es möglich einen Großteil der SDAs (Polystyrol und CTAB) zu entfernen, wobei geringe Reste (TG:<1%) zurückbleiben. Da im Rahmen der NPSNPs_b Polystyrol als SDA verwendet wurde bieten sie die Möglichkeit als Kerne in der Kern-Schale-Synthese zu dienen, ohne zuvor modifiziert zu werden. Es wurden daher die nicht calcinierten NPSNPs_b im Rahmen der Synthese der in Abschnitt 5.1.5 charakterisierten CSNPs eingesetzt.

5.1.2 Modifizierte Silica Nanopartikel

In diesem Unterkapitel werden die Propyl-modifizierte NPSNPs_b (P-NPSNPs_b) und Methacryl-modifizierte NPSNPs_a (MAP-NPSNPs_a) charakterisiert. Im Zuge dessen wurden IR-, DLS- und Zeta-Potential-, TEM-Messungen durchgeführt.

MAP-NPSNPs_a

MAPTMS ist ein Silan mit einer Methacrylfunktionalität, diese ist polymerisierbar. Aufgrund dessen eignen sich Methacryloxypropyl-modifizierte (MAP-modifizierte) NPSNPs als Kern für eine Miniemulsionspolymerisation. Die Charakterisierung der entsprechenden CSNPs geschieht in Abschnitt 5.4.1.

Die Anwesenheit einer funktionellen Gruppe erzeugt zusätzliche Schwingungsbanden im IR-Spektrum. Die Spektren der MAP-modifizierten und der unmodifizierten NPSNPs_a sind in Abbildung 34 gezeigt. Dabei sind einige zusätzliche Schwingungsbanden gekennzeichnet: Bei 1715 cm^{-1} liegt die C=O-Schwingung, bei 1650 cm^{-1} die C=C-Schwingung und bei 1325 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} die Banden der C–O-Valenzschwingung. Darüber hinaus ist eine Abnahme der Schwingungsbanden des adsorbierten Wassers (1650 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}) zu sehen, was darauf zurückzuführen sein kann, dass die Oberflächenmodifikation hydrophober als die reine Silicaoberfläche ist. Die Anwesenheit der beschriebenen Schwingungen deutet darauf hin, dass die Anbindung des Silans an die Nanopartikel erfolgreich verlief.

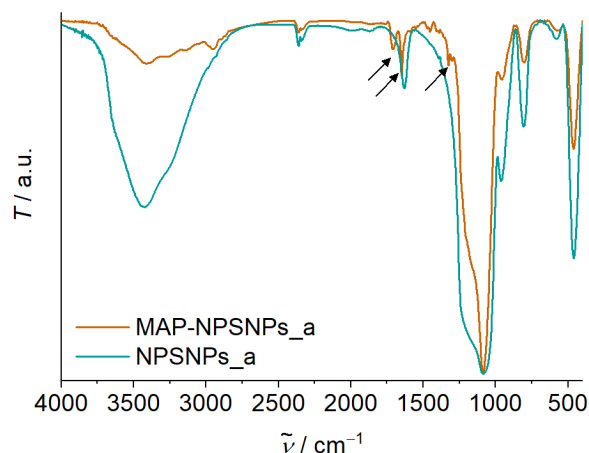


Abbildung 34: IR-Spektren der unmodifizierten und der MAP-modifizierten NPSNPs_a. Gekennzeichnet sind die Schwingungsbanden, die auf die MAP-Modifikation zurückzuführen sind.

Die MAP-modifizierten NPSNPs_a wurden im Hinblick auf ihre Größe mittels DLS untersucht. Die dazugehörigen Kurven sind in Abbildung 35 gezeigt. Als Referenz ist ebenfalls die erste DLS-Messung der NPSNPs_a aufgeführt. Die Größenverteilung änderte sich während der drei Messungen, dies war vor Allem anhand der Intensitäts-gewichteten Verteilung erkennbar. Die Dispersionen waren über den Zeitraum der Messungen nicht stabil, was unter anderem auch darauf zurückzuführen war, dass die NPs hydrophob und dadurch nur schlecht in Wasser dispergierbar waren. Dies äußerte sich auch in dem hohen Polydispersitätsindex von 0.52 ± 0.04 . Dennoch zeigt sich ein ausgeprägtes Zeta-Potential von -32 ± 1 mV, was auf die Silicaoberfläche zurückzuführen ist, die weiterhin freie Silanolgruppen aufwies. Die Nanopartikel wiesen einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 90 ± 9 nm auf. Im Rahmen der Abweichung änderte sich die mittlere Größe durch die Modifizierung nicht.

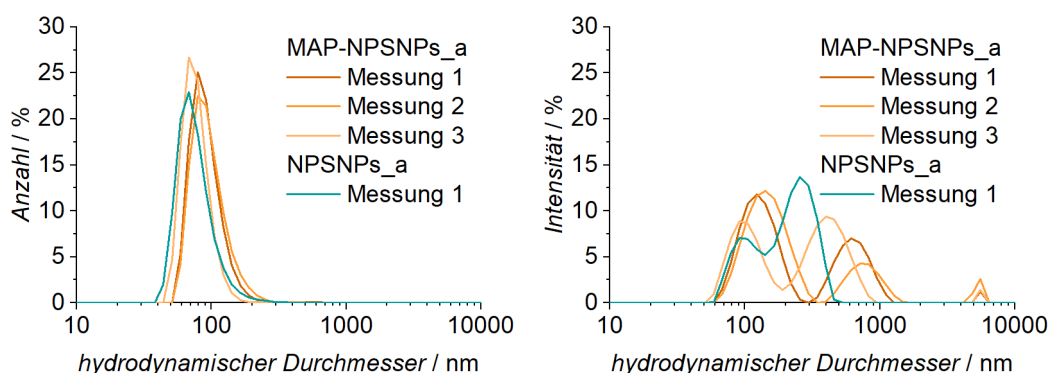


Abbildung 35: Abgebildet sind drei DLS-Messungen der MAP-modifizierten NPSNPs_a, links die Anzahl-gewichtete Verteilung und rechts die Intensitäts-gewichtete Verteilung. Als Referenz ist ebenfalls die erste DLS-Messung der NPSNPs_a gezeigt. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser der modifizierten NP beträgt 90 ± 9 nm.

In Abbildung 36 sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der modifizierten NP gezeigt. Es ist erkennbar, dass im Anschluss an die Modifizierungsreaktion weiterhin sphärische Nanopartikel vorliegen. Der mittlere Durchmesser beträgt 43 ± 5 nm und stimmt

damit im Rahmen der Abweichung mit dem der unmodifizierten NPSNPs_a überein. Der Unterschied zu der DLS-Größenverteilung ist darin begründet, dass bei Letzterer auch Aggregate, Agglomerate und auch die Solvathülle mit inbegriffen sind.

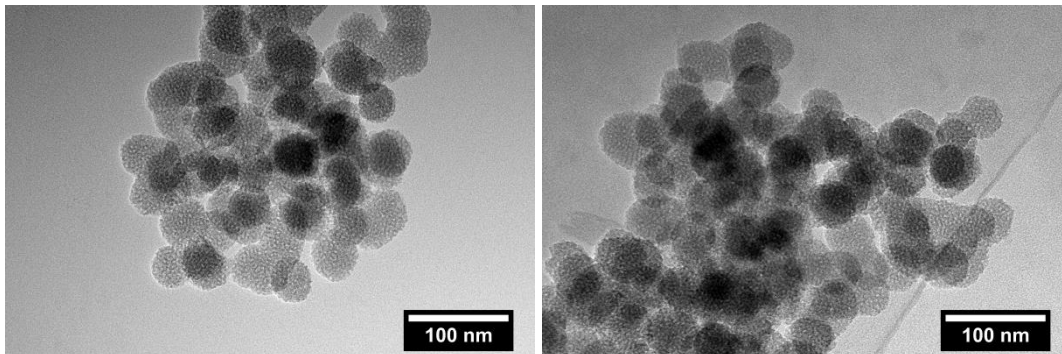


Abbildung 36: TEM-Aufnahmen der MAP-modifizierten NPSNPs_a. Der mittlere Durchmesser beträgt 43 ± 5 nm.

Die Anbindung der MAP-Modifizierung verlief erfolgreich, während die Größe der Nanopartikel weitestgehend unverändert blieb. Erkennbar ist, dass die Dispersionen in Wasser weniger stabil waren, als die der unmodifizierten NPs. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die modifizierten Nanopartikel eine hydrophobe Oberfläche besaßen und trotz des stark negativen Zeta-Potentials in einem polaren Medium schnell agglomerieren.

P-NPSNPs_b

Der Propyl-Oberflächenmodifikation lag die Idee zugrunde, anstelle von Kern-Schale-Nanopartikeln, NPSNPs zu verwenden die eine Alkylkette auf ihrer Oberfläche aufweisen. Auf das Resultat der Verwendung der an dieser Stelle beschriebenen Partikel wird näher in Abschnitt 5.2.1 eingegangen. Als Silica-NPs wurden die NPSNPs_b verwendet, um eine bessere Vergleichbarkeit zu den als Templat verwendeten Kern-Schale-Partikeln zu bieten.

Das IR-Spektrum der Propyl-modifizierten NPSNPs_b ist in Abbildung 37 gemeinsam mit dem der unmodifizierten NPSNPs_b dargestellt. Durch Pfeile sind die zusätzlichen Schwingungsbanden markiert, welche durch die Propyl-Modifizierung hervorgerufen sind. Es handelt sich dabei um die Alkylschwingungen bei 2970 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} .

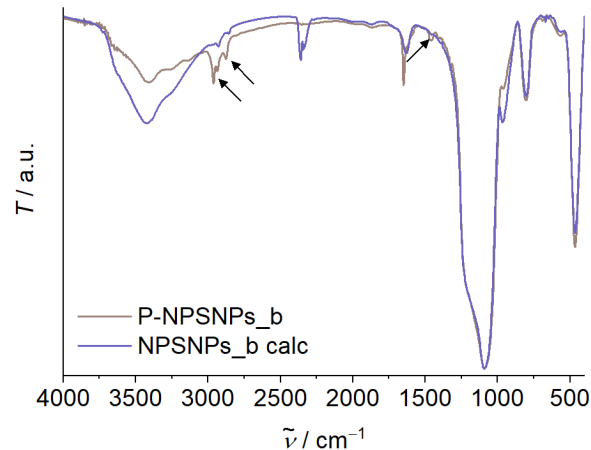


Abbildung 37: IR-Spektrum der Propyl-modifizierten P-NPSNPs_b. Als Referenz ist das IR-Spektrum der unmodifizierten NPSNPs_b gezeigt. Die durch die Modifikation hervorgerufenen Schwingungsbanden sind durch Pfeile markiert.

Die DLS-Größenverteilungen sind, neben der ersten Messung der unmodifizierten NPSNPs_a als Referenz, in Abbildung 38 gezeigt. Die Probe wurde drei Mal hintereinander gemessen, wobei erkennbar ist, dass diese Messungen voneinander abwichen. Dies wurde vor allem in der Intensitäts-gewichteten Verteilung deutlich und sprach dafür, dass die Dispersionen über den Zeitraum der Messung nicht stabil waren. Die Propyl-modifizierten Nanopartikel wiesen eine hydrophobe Oberfläche auf und neigten in Wasser zur Agglomeration, die trotz des negativen Zeta-Potentials von -35 ± 2 mV ablief. Das negative Zeta-Potential wurde durch die Silicaoberfläche erzeugt, die weiterhin Silanolgruppen aufwies. Die Verteilung besaß einen Polydispersitätsindex von 0.52 ± 0.09 und war damit polydispers. Die modifizierten Nanopartikel wiesen mit einem mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 78 ± 5 nm einen kleineren Mittelwert als die unmodifizierten Nanopartikel auf. Im Rahmen der Schwankungen der Messungen ist dieser Unterschied nicht groß genug, um aussagekräftig zu sein.

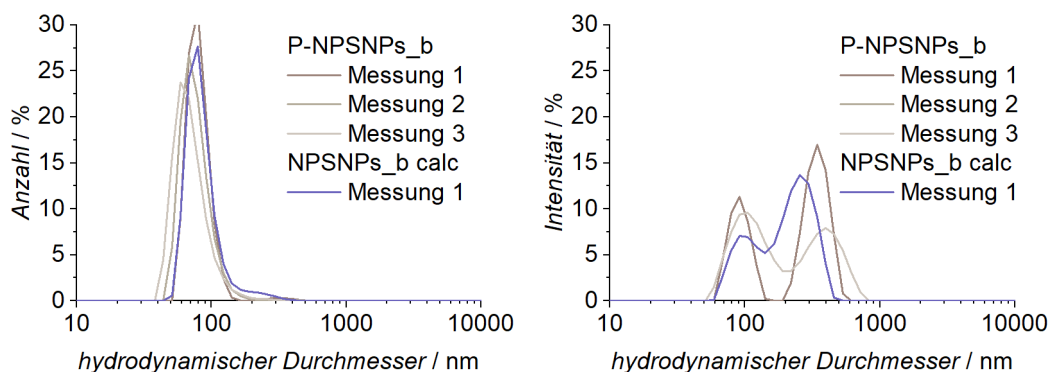


Abbildung 38: DLS-Größenverteilungen der Propyl-modifizierten P-NPSNPs_b. Links: Anzahl-gewichtete Verteilung, rechts: Intensitäts-gewichtete Verteilung. Es sind drei nacheinander durchgeführte Messungen sowie die erste Messung der unmodifizierten NPSNPs_b als Referenz gezeigt. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser der P-NPSNPs_b beträgt 78 ± 5 nm.

Die Größe der Primärpartikel kann aus TEM-Aufnahmen gewonnen werden (Abbildung 39). Für die Propyl-modifizierte Partikel wurde ein mittlerer Durchmesser von 67 ± 12 nm ermittelt, welcher im Rahmen der Abweichung mit jenem der unmodifizierten NPSNPs_b übereinstimmt.

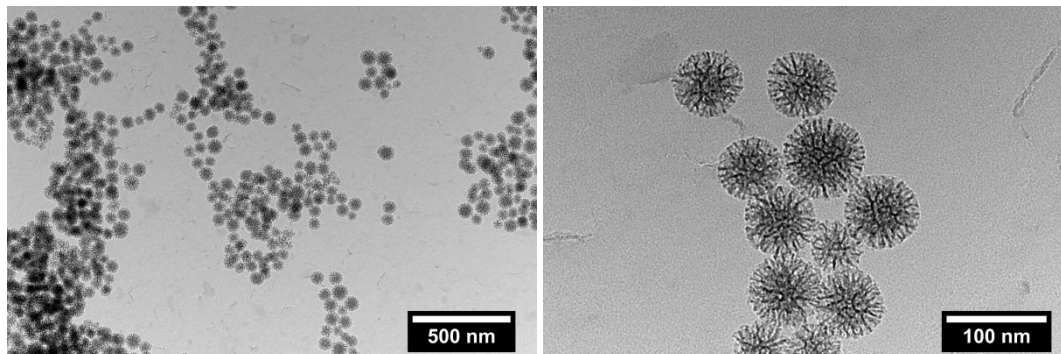


Abbildung 39: TEM-Aufnahmen der Propyl-modifizierten P-NPSNPs_b. Es sind sphärische Nanopartikel erkennbar, die einen mittleren Durchmesser von 67 ± 12 nm haben.

Die Propyl-Modifizierung der calcinierten NPSNPs_b verlief erfolgreich, erkennbar an den stärker ausgeprägten Schwingungsbanden im IR-Spektrum. Die Größe der Primärpartikel hat sich im Verlauf der Synthese nicht verändert. Aufgrund der hydrophoben Oberflächenmodifikation sind die Nanopartikel nur schlecht in Wasser dispergierbar.

5.1.3 Polystyrol-Nanopartikel

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit der Analyse der kommerziell erworbenen (Sigma Aldrich) Polystyrol-Nanopartikel (PSNPs). Gemäß den Herstellerangaben haben die Partikel einen mittleren Durchmesser von 50 nm.

Das IR-Spektrum zeigt das Schwingungsmuster von Polystyrol, wie es in der Literatur beschrieben ist, z.B. bei LIANG *et al.*^[213] Die stark ausgeprägte, breite Bande im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} ist auf die Anwesenheit von Wasser zurückzuführen. Die Nanopartikel sind in Form einer wässrigen Dispersion erhältlich und wurden auch in dieser Form gemeinsam mit Kaliumbromid zu einem Pressling verarbeitet.

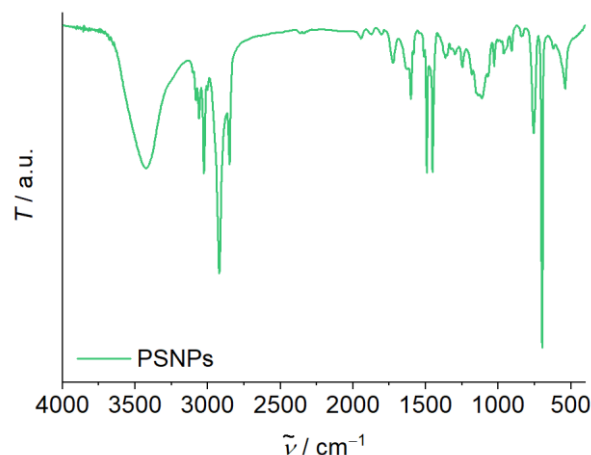


Abbildung 40: IR-Spektrum der Polystyrolnanopartikel.

Die Polystyrol-Nanopartikel wiesen im Rahmen der DLS-Messung eine stabile Verteilung auf, die sich über die drei in Abbildung 41 gezeigten Verteilungen nicht ändert. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser betrug 43 ± 0.3 nm. Die Partikel zeigten über dem erfassten Zeitraum keine Aggregation oder Agglomeration, was auch in dem Zeta-Potential von 39 ± 3 mV begründet war. Die Stabilität führte auch zu einem geringen Polydispersitätsindex von 0.03 ± 0.01 . Die Probe war somit monodispers.

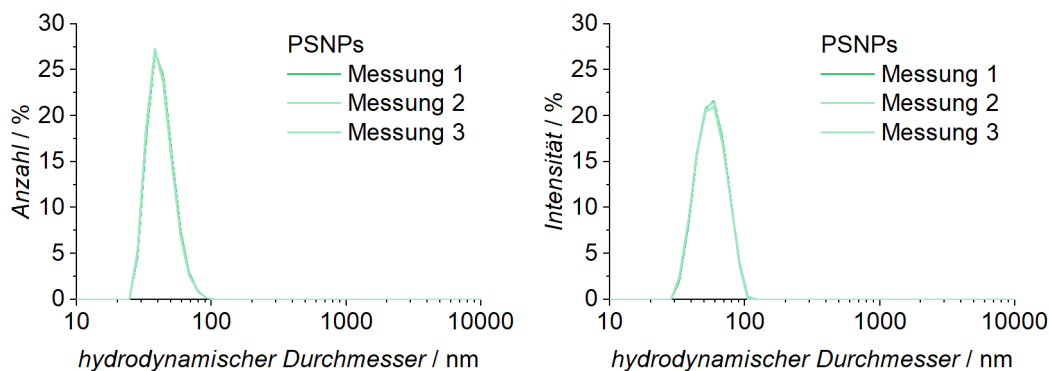


Abbildung 41: DLS Messung der PSNPs; links: Anzahl-gewichtete Verteilung, rechts: Intensitäts-gewichtete Verteilung. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser beträgt 43 ± 0.3 nm.

Sowohl der hydrodynamische Durchmesser als auch das Zeta-Potential wurden pH-abhängig aufgenommen. Diese Daten sind in Abbildung 42 gezeigt. Es ist erkennbar, dass beide Messwerte einer gewissen Schwankung unterlagen. Im Rahmen der Messung können aber Zeta-Potential und hydrodynamischer Durchmesser als konstant angesehen werden.

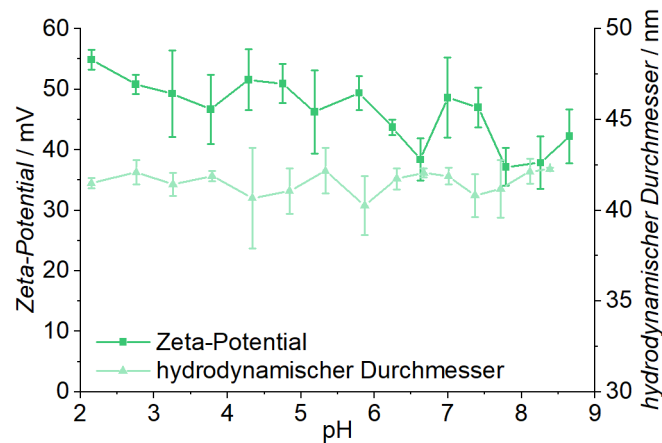


Abbildung 42: Abgebildet sind das pH-Wert-abhängige Zeta-Potential (■) und Ergebnisse von DLS-Messungen (▲) der kommerziell erworbenen Polystyrol-Nanopartikel.

Anhand von TEM-Aufnahmen (Abbildung 43) wurde eine mittlere Größe von 42 ± 7 nm ermittelt. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem hydrodynamischen Durchmesser aus den DLS-Messungen.

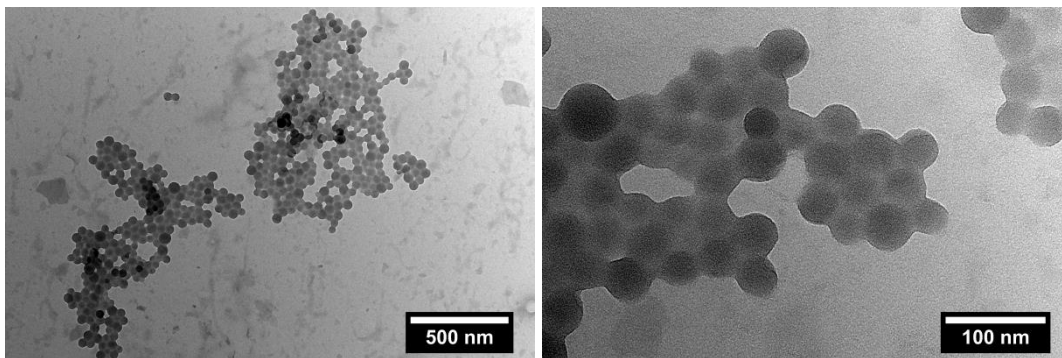


Abbildung 43: TEM-Aufnahmen der PSNPs. Es sind sphärische Partikel mit einer schmalen Verteilung erkennbar. Der mittlere Durchmesser beträgt 42 ± 7 nm.

Zusammenfassung

Die Polystyrol-Nanopartikel bildeten pH-Wert-unabhängig stabile Dispersionen in Wasser. Sowohl über DLS-Messungen als auch anhand von TEM-Aufnahmen konnte eine Größe von etwa 40 nm ermittelt werden, die damit etwas geringer ist als die vom Hersteller angegebene. Die starke Ähnlichkeit zwischen den Durchmessern aus der DLS-Messung und den TEM-Aufnahmen unterstreicht die Stabilität der Dispersion. Lügen Aggregate oder Agglomerate der Primärpartikel vor, würde der mittels DLS ermittelte Durchmesser größer sein als der durch TEM bestimmte. Die hohe Stabilität der Dispersion ist eine gute Eigenschaft für den Aufbau von Templatstrukturen für die nachfolgende Platindeposition. Dadurch wird die Templatstruktur ausschließlich aus den Primärpartikeln aufgebaut und deren Verteilung und Anordnung durch die Parameter des Eintrocknens kontrolliert. Aggregate oder Agglomerate würden zu Inhomogenitäten in der Struktur führen. Weiterhin ist auch die Partikelgröße

geeignet. Bei dem Aufbau eines porösen Platinfilms sollte der Durchmesser der Primärpartikel die des Films deutlich unterschreiten.

5.1.4 Kern-Schale Nanopartikel a, b und c

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse zur Charakterisierung der Kern-Schale-Nanopartikel (CSNPs) CSNPs-a, CSNPs-b und CSNPs-c aufgeführt. Dabei werden die aus den unterschiedlichen Synthesen erhaltenen CSNPs (Abschnitt 4.3.1 bis 4.3.3) separat betrachtet. Am Ende des Abschnitts folgt eine kurze Zusammenfassung über die drei gezeigten Systeme. Es handelt sich dabei um Syntheseansätze, die keine CSNPs geliefert haben, die als Templatmaterial für nanoporöse Platinfilme geeignet wären.

CSNPs_a

Als Kerne für diese Synthese dienen die MAP-modifizierte NPSNPs_a, welche bereits in Abschnitt 5.1.2 beschrieben wurden.

Die Anwesenheit von Polystyrol im Anschluss an die Synthese wird anhand des IR-Spektrums deutlich (Abbildung 44). Gezeigt sind die Spektren der verwendeten Kerne, der Kern-Schale-Partikel und der Polystyrol-NPs. Es wird deutlich, dass die IR-Spektren der CSNPs sowohl die Schwingungsbanden des Polystyrols, als auch die des Silicas zeigten.

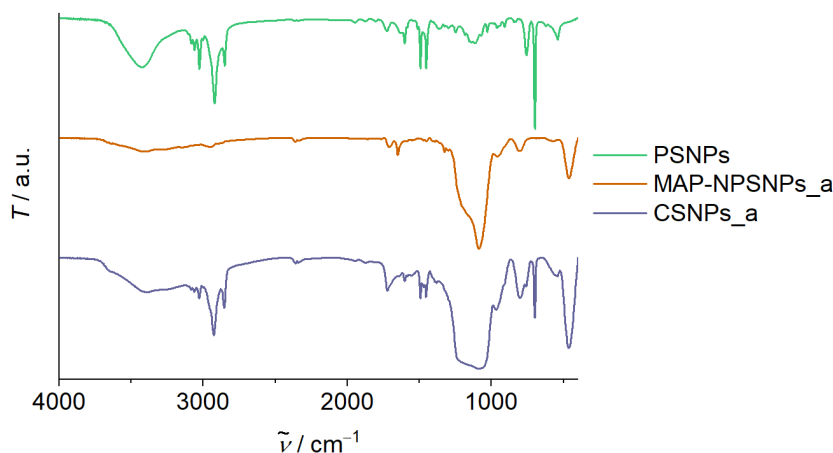


Abbildung 44: IR-Spektrum der CSNPs_a, als Referenz sind auch die Spektren der MAP-NPSNPs_a, welche als Kern dienten, und der PSNPs gezeigt. Die CSNPs weisen sowohl die Schwingungsbanden des Polystyrols (PSNPs) und die des Silica-Kerns (MAP-NPSNPs_a) auf.

Zur Bestimmung der Größenverteilung der synthetisierten Nanopartikel wurden DLS-Messungen durchgeführt. Diese sind gemeinsam mit der ersten Messung der MAP-modifizierten NPSNPs_a in Abbildung 45 gezeigt. Die drei Messungen der Kern-Schale-Nanopartikel unterschieden sich geringfügig. Dies wird insbesondere deutlich, wenn die Intensitätsgewichtete Verteilung betrachtet wird. Die Dispersion war stabil über den Zeitraum der Messung und darauf zurückzuführen ist auch der geringe Polydispersitätsindex von 0.09 ± 0.02 . Die Partikel wiesen einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser von

135 ± 11 nm auf. Damit waren sie größer als die verwendeten Kerne, was für das Vorhandensein einer Polystyrol-Schale spricht. Auch das nach der Synthese positive Zeta-Potential von 29 ± 1 mV spricht für eine Veränderung der Oberfläche. Nach der Synthese ist die Partikeloberfläche vom positiv geladenen Polystyrol bedeckt. Dabei kann die positive Ladung durch die eingebauten Initiatorgruppen und *N*-Vinylformamidgruppen, welche teilweise in Wasser hydrolysieren, erklärt werden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass sich auf der Oberfläche auch noch positiv geladene CTAB-Moleküle befinden.

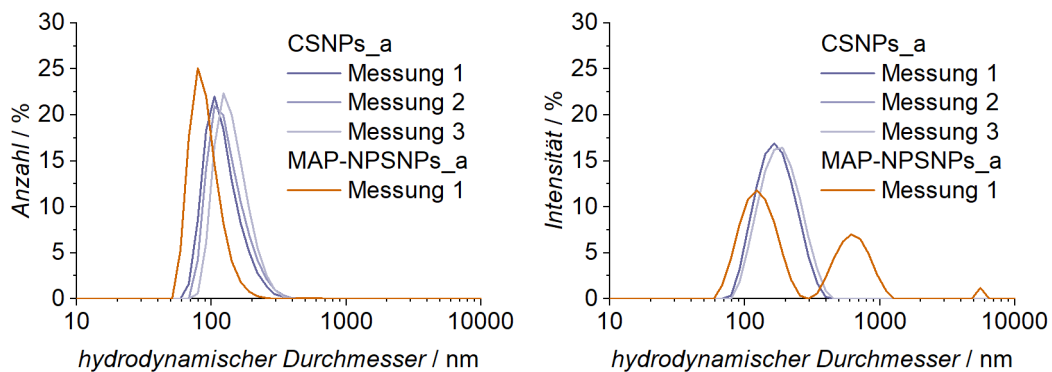


Abbildung 45: DLS-Messungen der CSNPs_a: Links: Anzahl-gewichtete Verteilung. Rechts: Intensitäts-gewichtete Verteilung. Die drei gezeigten Kurven wurden im Anschluss nacheinander aufgenommen. Als Referenz ist die erste Messung der MAP-NPSNPs_a gezeigt. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser der Kern-Schale-Partikel beträgt 135 ± 11 nm.

Die TEM Aufnahmen zeigen ungleichmäßig geformte Nanopartikel, die Größen von unter 100 nm bis hin zu 400 nm annehmen. Die erkennbaren Größen stehen außerdem in guter Übereinstimmung mit der DLS-Größenverteilung. Dabei wiesen die Nanopartikel verschiedene Mengen an Kernen auf. Auf den Aufnahmen lassen sich die Kerne durch die Unterschiede im Kontrast der Partikel ausmachen. An den Stellen, an denen ein NPSNP im Kern-Schale-Partikel vorliegt, ist eine dunklere Färbung erkennbar. Exemplarisch sind zwei Kerne durch Pfeile gekennzeichnet. Die Polystyrol-Hülle, welche die Kerne umgibt ist ebenfalls erkennbar.

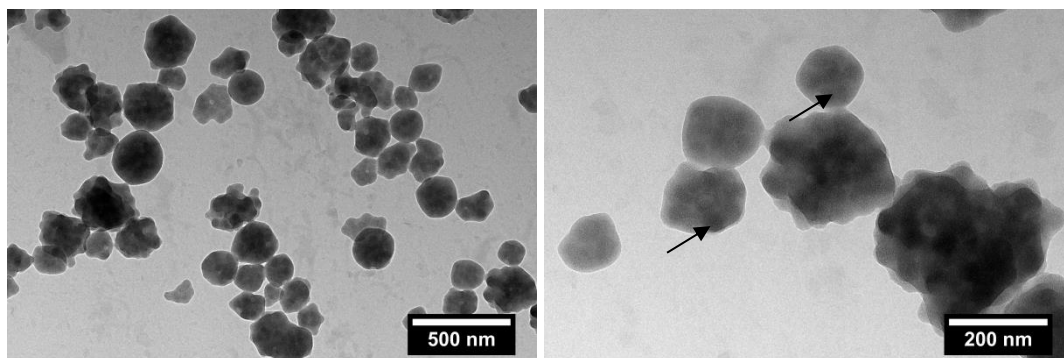


Abbildung 46: TEM-Aufnahmen der CSNPs_a. Es sind ungleichmäßig geformte Nanopartikel erkennbar. Dabei handelt es sich um Kern-Schale-Nanopartikel, die einen oder mehrere Kerne enthalten. Dabei variiert die Größe sehr stark und hängt maßgeblich von der Anzahl der Kerne ab. Die Kerne lassen sich anhand des Unterschiedes im Kontrast erkennen, exemplarisch sind zwei der Kerne durch Pfeile gekennzeichnet

Bei den synthetisierten CSNPs_a handelt es sich um Silica-Polystyrol-Nanopartikel, die ein positives Zeta-Potential aufwiesen. Sie bildeten stabile Dispersionen. Jedoch wiesen die Partikel eine hohe und variierende Anzahl an Kernen auf. Die Größe der Partikel variierte sehr stark und nahm Ausmaße von bis zu 400 nm an. Nanopartikel dieser Größenordnung sind nicht als Templatpartikel zur Deposition von dünnen Filmen geeignet, da die Ausmaße der einzelnen Partikel die des abzuschneidenden Filmes überschreiten. Das Resultat wäre, dass der abgeschiedene Film keine wirkliche Porosität aufweist. Gemäß der Theorie (Abschnitt 2.3.4) sollte es möglich sein die Anzahl an Kernen und die Größe der Partikel über eine Variation der Tensid-Konzentration zu steuern. Ein weiterer, möglicher Grund für die hohen Durchmesser und die hohe Anzahl an Kernen könnte sein, dass die verwendeten Kerne in der Miniemulsion nicht stabil genug sind, agglomerieren und daher wurden die folgenden CSNPs_b unter andauernden Einfluss eines Ultraschallfingers synthetisiert.

CSNPs_b

Für die Synthese der CSNPs_b wurden ebenfalls MAP-modifizierte NPSNPs_a verwendet. Das Vorhandensein von Polystyrol wird durch den Vergleich der IR-Spektren (Abbildung 47) der beiden Proben mit den PSNPs deutlich. Die IR-Spektren der Kern-Schale-NPs zeigen sowohl die Schwingungsbanden des Polystyrols, als auch die des Silica-Kerns.

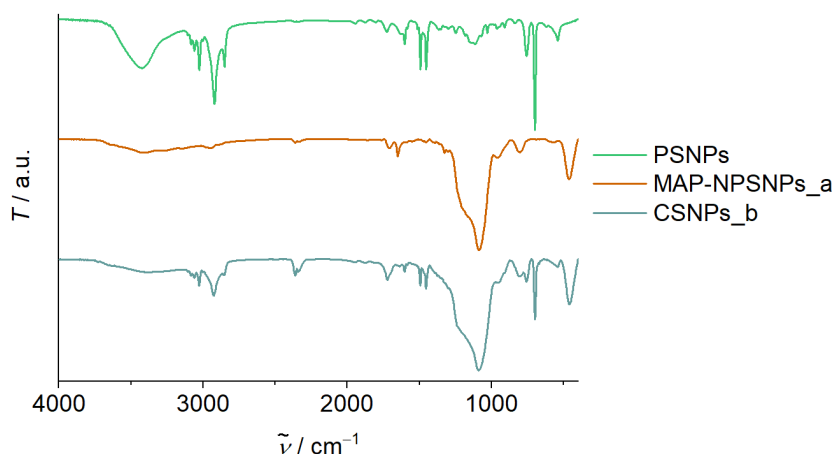


Abbildung 47: IR-Spektrum der CSNPs_b, der MAP-modifizierten Kerne und der Polystyrol-NPs. Die CSNPs weisen sowohl die Schwingungsbanden des Polystyrols (PSNPs) und die des Silicas (MAP-NPSNPs_a) auf.

Durch die Anbindung des Polymers änderte sich auch das Zeta-Potential der Nanopartikel sodass es im Anschluss an die Polymerisationsreaktion 32 ± 1 mV betrug. Dabei sind für die positive Ladung neben den *N*-Vinylformamid-Einheiten auch die Einheiten, die auf die Initiator-moleküle zurückzuführen sind zuständig. Die synthetisierten Nanopartikel wiesen eine über mehrere Messungen stabile Größenverteilung auf. Sowohl die Anzahl-, als auch die Intensitäts-gewichteten Verteilungen sind in Abbildung 48 abgebildet. Es ist erkennbar, dass die hydrodynamischen Durchmesser größer waren als die der eingesetzten Kerne. Der mittlere

Durchmesser betrug 169 ± 3 nm, die synthetisierten Nanopartikel wiesen einen PDI von 0.10 ± 0.01 auf und waren damit gering polydispers

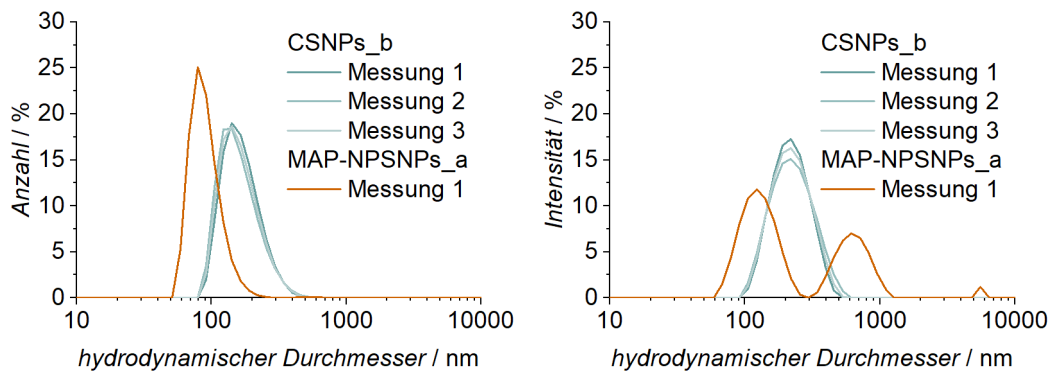


Abbildung 48: DLS-Messungen, links ist die Anzahl-gewichtete Verteilung und rechts die Intensitäts-gewichtete Verteilung gezeigt. Neben den Messkurven der CSNPs_b ist auch die erste Messkurve der MAP-NPSNPs_a gezeigt, welche in dieser Synthese als Kern dient. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser beträgt 169 ± 3 nm.

Anhand der TEM-Aufnahmen, die in Abbildung 49 gezeigt sind, wird deutlich, dass es sich um Kern-Schale Partikel mit einer Vielzahl von Kernen handelte, wobei die genaue Anzahl starke Schwankungen aufwies. Mit der Anzahl der Kerne, variierte auch die Größe der Nanopartikel zwischen unter 100 nm und ungefähr 500 nm. Dabei decken sich diese Werte gut mit der Größenverteilung, die über DLS-Messungen ermittelt werden konnte. Die Form der Nanopartikel war in einigen Fällen sphärisch, jedoch gab es auch viele ungleichmäßig geformte Nanopartikel. Die Kerne lassen sich durch die dunkleren Bereiche innerhalb eines Partikels erkennen, exemplarisch sind zwei Kerne durch Pfeile gekennzeichnet. Es zeichnet sich ein ähnliches Bild, wie bei den zuvor beschriebenen CSNPs_a (S. 79).

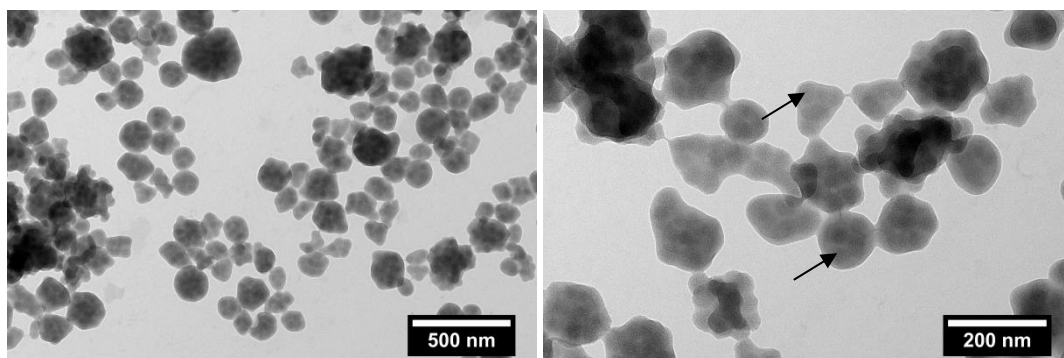


Abbildung 49: TEM-Aufnahmen der CSNPs_b. Es sind ungleichmäßig geformte Nanopartikel erkennbar. Die Größe der Nanopartikel bewegt sich von unter 100 nm bis zu 500 nm. Die Partikel weisen eine Vielzahl von Kernen auf, wobei die Anzahl schwankt. Bei den Kernen handelt es sich um die dunkler gefärbten Bereiche innerhalb der Partikel, zu Veranschaulichung sind zwei Kerne durch Pfeile gekennzeichnet.

Mittels der verwendeten Synthese war es möglich Kern-Schale-Systeme aufzubauen. Die Schale wurde dabei durch Polystyrol gebildet. Die entstehenden Nanopartikel bildeten in Wasser stabile Dispersionen. Jedoch wurde durch die DLS- und TEM-Messungen deutlich, dass es eine Vielzahl großer Partikel gab. Dieser Anteil der Partikel ist problematisch, wenn die hier synthetisierten CSNPs als Templatmaterial für dünne Platinfilme verwendet werden

sollen, da die Dimension einiger Nanopartikel die Dicke des Filmes übersteigen könnte. Dies würde zu Kavitäten anstelle eines Porensystems führen. Außerdem schwankt die Anzahl an Silica-Kernen stark, was zu einer inhomogenen Verteilung von Silica im Platinfilm führen würden. Aus diesen beiden Gründen wurden diese Nanopartikel nicht weiterführend verwendet. Es ist denkbar, dass besser dispergierbare Kerne, andere Tensidkonzentrationen oder andere Tenside zu kleineren und gleichmäßigeren Nanopartikeln führen könnten.

CSNPs_c

Die hier beschriebenen Kern-Schale Nanopartikel wurden synthetisiert, indem einer Polystyrol-Nanopartikel-Dispersion NPSNPs zugesetzt wurden. Dabei wiesen die PSNPs ein positives und die NPSNPs ein negatives Zeta-Potential auf. Gemäß ihren Ladungen sollten sich die Nanopartikel gegenseitig anziehen.

Nach der Aufarbeitung war anhand des IR-Spektrums erkennbar, dass sowohl Silica, als auch Polystyrol vorlagen. Das IR Spektrum ist in Abbildung 50 dargestellt, des Weiteren sind die Spektren der unmodifizierten NPSNPs_a und PSNPs ebenfalls als Referenz aufgeführt. Die Spektren der CSNPs_c weisen sowohl die Schwingungsbanden des Silicas, als auch die des Polystyrols auf.

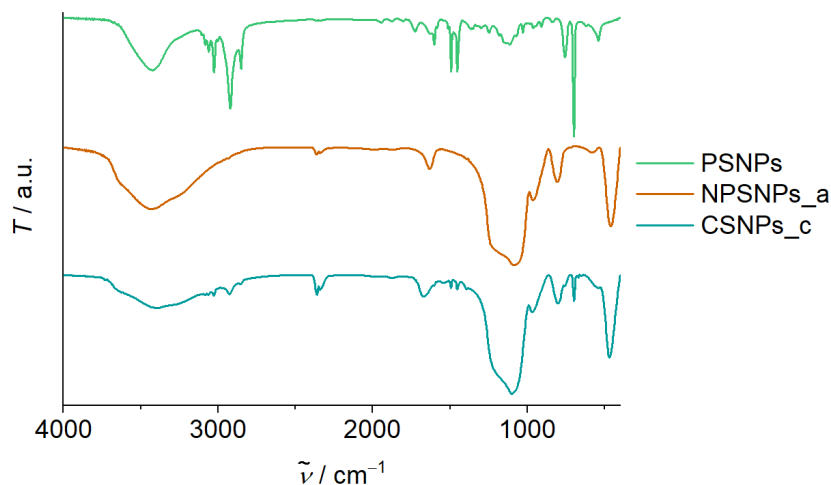


Abbildung 50: IR-Spektren der CSNPs_c, der PSNPs und der NPSNPs_a. Letztere wurden bei dieser Synthese als Kern verwendet. Es ist erkennbar, dass die CSNPs_c die Schwingungsbanden des Silica-Kerns und in schwacher Ausprägung auch die des Polystyrols aufweisen.

Die Größenverteilung wurde durch DLS-Messungen ermittelt. Die resultierenden Daten sind in Abbildung 51 abgebildet. Dabei sind zum einen die Anzahl-gewichteten (links) und Intensitäts-gewichteten Verteilungen (rechts) der CSNPs_c (oben) und der im ersten Schritt der Synthese hergestellten Polystyrolpartikel (unten) gezeigt. Außerdem ist die erste Messkurve der verwendeten Kerne dargestellt. Die Polystyrol-NPs zeigten eine stabile Dispersion mit einem mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 90 ± 1 nm. Sie besaßen ein Zeta-Potential von 17 ± 1 mV. Die hergestellten Kern-Schale Partikel zeigen in den ersten

beiden Messungen eine gute Übereinstimmung mit einem mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 232 ± 1 nm. Mit dieser Größe beträgt der Durchmesser etwa den der Summe aus zwei PS-Partikeln und einem NPSNPs_a Primärpartikel (TEM-Messung: etwa 40 nm). Es ist daher denkbar, dass die Silica-Partikel von Polystyrol-Partikeln umgeben waren. Jedoch spaltete sich die Größenverteilung zwischen der zweiten und dritten Messung auf. Der Peak bei kleineren Größen steht in guter Übereinstimmung mit der Größe der PS-Partikel. Es ist daher wahrscheinlich, dass Silica-Kerne agglomerieren, die Agglomerate weiterhin von PS-Partikeln umgeben sind und zeitgleich freie PSNPs entstehen. Der resultierende mittlere hydrodynamische Durchmesser weist daher mit 191 ± 71 nm eine starke Abweichung auf, die sich ebenfalls in dem hohen PDI von 0.51 ± 0.4 widerspiegelt. Das Zeta-Potential der CSNPs_c betrug 33 ± 1 mV, was auf den verwendeten Initiator und *N*-Vinylformamid zurückzuführen ist.

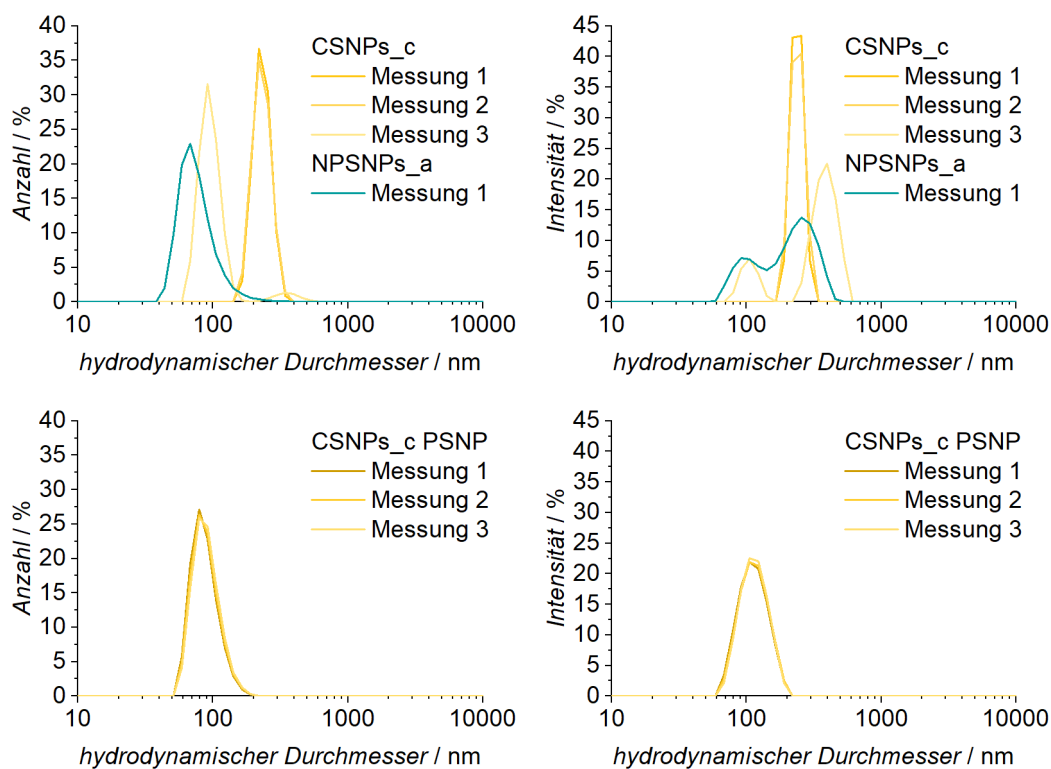


Abbildung 51: DLS-Messungen der CSNPs_c (oben) und der im ersten Schritt der Synthese hergestellten Polystyrol-NP (unten) es sind jeweils die Anzahl-gewichtete (links) und die Intensitäts-gewichtete Verteilung (rechts) gezeigt. Als Referenz sind außerdem die Kurven der NPSNPs_a gezeigt, die als Kerne verwendet wurden. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser der PS Partikel beträgt 90 ± 1 nm und der der CSNPs_c 191 ± 71 nm.

Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 52) stehen im Einklang mit den DLS-Messungen. Es sind Bereiche erkennbar, in denen einzelne Silica-Nanopartikel von mehreren PSNPs umgeben sind. Exemplarisch ist ein Silica-Nanopartikel durch einen schwarzen und ein Polystyrol-Nanopartikel durch einen blauen Pfeil gekennzeichnet. Neben diesen einzelnen NPSNPs sind jedoch auch Bereiche erkennbar, in denen die NPSNPs segregieren. Die Durchmischung der beiden NPs-Spezies ist also sehr inhomogen. Außerdem liegen auch freie PSNPs vor. Die synthetisierten Polystyrol-NPs hatten einen mittleren Durchmesser von 68 ± 11 nm. Die

NPSNPs wiesen, wie im Unterkapitel 5.1.1 beschrieben einen mittleren Durchmesser von 40 ± 4 nm auf.

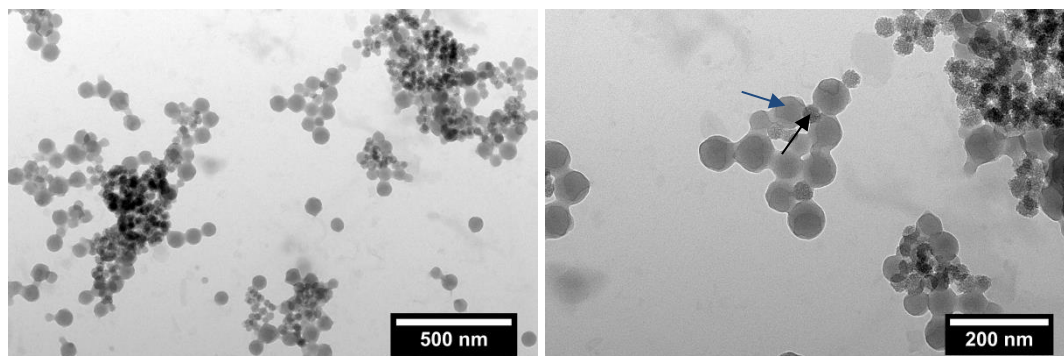


Abbildung 52: TEM-Aufnahmen der CSNPs_c. Mit einem schwarzen Pfeil ist exemplarisch ein NPSNP_a (Kern) und mit einem blauen Pfeil ein PSNP (Schale) gekennzeichnet. Es existieren Bereiche, in denen die Silica-Partikel einzeln von mehreren PS-Partikeln umhüllt sind. Jedoch gibt es andere Bereiche in denen große Aggregate oder Agglomerate von NPSNPs_a vorliegen. Die Polystyrol-NP haben einen mittleren Durchmesser von 68 ± 11 nm.

Bei den CSNPs_c handelt es sich um Konjugate aus positiven PSNPs und negativen NPSNPs. Die Polystyrol-NPs umgaben die Kerne und erzeugten somit ein positives Zeta-Potential, was größer ist als das der einzelnen PSNPs. Jedoch war die Durchmischung nicht stabil. Die beiden Partikel-Spezies segregierten. Weshalb nach einer kurzen Zeit auch keine echten Kern-Schale-Partikel mehr vorlagen. Bei der Verwendung als Templat zur Abscheidung von porösem Platin würde das in einer sehr inhomogenen Verteilung der NPSNPs resultieren. Damit wären die Eigenschaften des entstehenden Platins bezüglich ihrer Porosität und der Anzahl der NPSNPs und damit einhergehend auch die spezifische Oberfläche, aber auch die elektrochemisch aktive Oberfläche, sehr ungleichmäßig über das Material verteilt. Daher wäre es nicht möglich Materialien mit reproduzierbaren Eigenschaften zu synthetisieren.

Es ist denkbar, dass die Synthese mit kleineren Polystyrolpartikeln besser verlaufen könnte. Ein weiterer Ansatz wäre, die NPSNPs mit einer polymerisierbaren Oberflächenfunktionalität auszustatten und damit eine festere Anbindung der PSNPs zu erreichen. Ein Beispiel für eine solche Funktionalität ist MAPTMS, dessen Anbindung an Silica-NPs bereits zuvor beschrieben wurde.

Zusammenfassung

In diesem Unterkapitel wurden drei verschiedene Möglichkeiten zur Synthese von Silica-Kern-Polystyrol-Schale-Nanopartikeln vorgestellt. In allen drei Fällen war es möglich Polystyrol auf die Oberfläche von nanoporösen Silica-NPs aufzubringen. Dies äußert sich in zusätzlichen Schwingungsbanden im IR-Spektrum und einem positiven Zeta-Potential. Das veränderte Vorzeichen ist dabei auf die Ladung des Polymers zurückzuführen, welche durch Co-Polymerisation mit *N*-Vinylformamid und durch das verwendete Initiator-molekül erzeugt wurde. Die hydrodynamischen Durchmesser fallen im Anschluss an die Synthese größer aus, was ebenfalls für eine Anbindung spricht. Sowohl die Kerne als auch die Schalen sind in allen

drei Fällen auf TEM-Aufnahmen sichtbar. Dennoch eignen sich die CSNPs nicht als Templatpartikel für poröses Platinfilme. Dies ist zum einen in der Größe begründet, welche z.T. die Dimension der zu synthetisierenden Platinfilme übersteigen könnte, zum anderen sind die Kerne ungleichmäßig verteilt, was auch zu einer ungleichmäßigen Verteilung im Film führen würde. Im Fall der CSNPs_c segregieren außerdem die Silica-Partikel (Kerne) und Polystyrol-Partikel (Schale).

5.1.5 Kern-Schale Nanopartikel d

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit den Ergebnissen der Synthese, die in Abschnitt 4.3.4 beschrieben wurde. Im ersten Teil wird auf die Nanopartikel direkt im Anschluss an ihre Synthese eingegangen. Darauf folgt eine Betrachtung der gefriergetrockneten Partikel und der extrahierten Nanopartikel. Der Abschnitt schließt mit einer kurzen Zusammenfassung ab.

Die Idee, die dieser Synthese zugrunde liegt, ist das Polystyrol zu nutzen, welches sich bereits im Porensystem der NPSNPs_b befindet. Daher werden nicht calcinierte NPSNPs_b verwendet. Wie in der Theorie bereits beschrieben (Abschnitt 2.3.3) ist ein mögliches Verfahren zur Erzeugung größerer Polymerpartikel das Quellungsverfahren. Bestehende Nanopartikel werden mit dem Monomer gequollen, welches dann polymerisiert wird. Bezogen auf die NPSNPs_b ist es denkbar, das Monomer in das Porensystem einzulagern, das dort vorhandene Polystyrol mit Styrol zu quellen und die Polymerisation zu initiieren. Bei einem Überschuss an Monomer in der Lösung könnte das Polymer aus den Poren herauswachsen und den Nanopartikel umgeben. Eine zweite Möglichkeit wäre die Bildung freier Polystyrol-Partikel, die durch reaktive Zentren (Polystyrol-Radikale) an der Oberfläche der NPSNPs_b in der Reaktionslösung eingefangen werden könnten. In beiden Fällen ginge die Größe der entstehenden CSNPs mit der Polymermenge einher. Liegt das Monomer im Überschuss vor, hängt die Polymermenge von der Reaktionszeit und der Initiator-Menge ab. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch festgestellt werden, dass auch die Monomer-Menge maßgeblich ist. Wird diese bei gleichbleibender Reaktionsdauer und Initiator-Konzentration zu hoch gewählt, liegen kurze Polymerketten und Monomer nach Abbruch der Reaktion vor. Die Polymerpartikel sind mit dem Monomer gequollen, wodurch die Viskosität herabgesetzt ist. Im Rahmen der Aufarbeitung wurde die Dispersion zentrifugiert. Die Kombination aus hoher Krafteinwirkung und niedriger Polymerviskosität führte wahrscheinlich zu einer Koaleszenz der Nanopartikel. Auf diesem Wege bildete sich ein nicht dispergierbarer Polymerfilm an der Gefäßwand. Dieser Polymerfilm konnte im Rahmen von Durchführungen mit zu hohen Monomermengen beobachtet werden.

Die Monomermengen, Initiorkonzentrationen und Reaktionszeiten der beiden Synthesen, die in der Durchführung beschrieben sind wurden derartig aufeinander abgestimmt, das möglichst geringe Mengen an Monomer nach der Reaktion zurückblieben und es möglich war die

Partikel aufzuarbeiten. Zu diesem Zweck wurden bei gleichbleibender Reaktionszeit die Initiator- und Monomer-Konzentrationen so variiert, dass eine Partikelspezies mit einer hohen Polystyrol-Menge (CSNPs_d-2) und eine Spezies mit einer geringeren Polystyrol-Menge (CSNPs_d-1) hergestellt wurden.

Die Anwesenheit von Polystyrol kann anhand der IR-Spektren ausgemacht werden. Diese sind neben denen der Polystyrol-NPs (Abschnitt 5.1.3) und der NPSNPs_b die als Kerne verwendet wurden (Abschnitt 5.1.1) in Abbildung 53 gezeigt. Es ist erkennbar, dass die Kern-Schale-Nanopartikel sowohl die Schwingungsbanden des Silicas, als auch die des Polystyrols aufwiesen. Es kann davon ausgegangen werden, dass beide Materialien im Produkt enthalten waren. Die relative Intensität der Schwingungsbanden des Polystyrols war außerdem für die Partikel CSNPs_d-1 geringer als bei den CSNPs_d-2, was auf eine geringere, angebundene PS-Menge hindeutet.

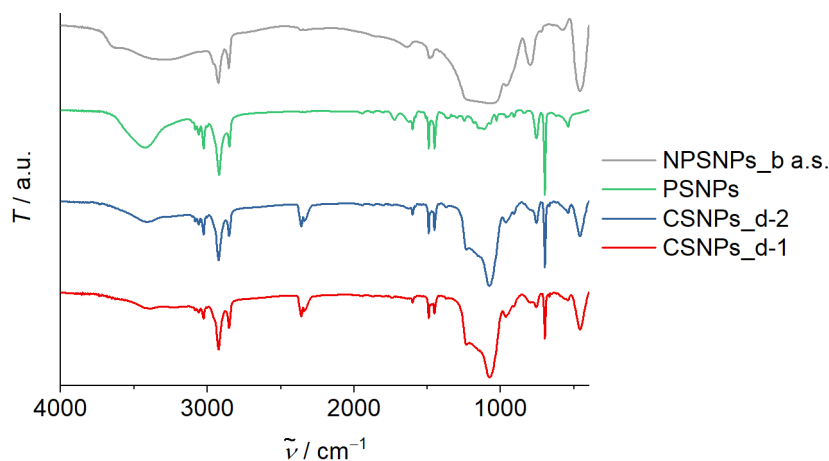


Abbildung 53: IR-Spektren der CSNPs_d-1 und -2, sowie der NPSNPs_b und PSNPs zum Vergleich. Es ist erkennbar, dass bei den CSNPs sowohl die Schwingungen des Polystyrols, als auch die Schwingungen des Silicas vertreten sind.

Die Größenverteilungen der synthetisierten Nanopartikel wurden mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelt. Die Kurven sind in Abbildung 54 gezeigt. Dabei sind auf der linken Seite die Anzahl-gewichteten Verteilungen und auf der rechten Seite die Intensitäts-gewichteten Verteilungen gezeigt. Als Referenz ist ebenfalls die Anzahl-gewichtete Verteilung der NPSNPs_b a.s. gezeigt, welche im Rahmen der Synthese als Kern dienten. Die Kurven der gezeigten CSNPs_d wurden direkt im Anschluss an die Synthese aufgenommen. Es wird deutlich, dass die Größen beider Partikel sich über die drei Messungen kaum änderten, insbesondere im Falle der CSNPs_d-2. Außerdem ist ein Größenunterschied anhand der Kurven auszumachen. Die Verteilungskurven der CSNPs_d-2 (blau) sind im Vergleich zu den der CSNPs_d-1 (rot) zu größeren hydrodynamischen Durchmessern verschoben. Dies spiegelte sich auch in den mittleren hydrodynamischen Durchmessern wieder: 148 ± 11 nm für die CSNPs_d-1 und 180 ± 3 nm für die CSNPs_d-2. Weisen Größenverteilungs-Kurven aus DLS-Messungen die hier gezeigte Stabilität auf, dann kann ein solcher Unterschied als

gegeben angenommen werden. Dies deutet auf eine dickere Polymerhülle hin und steht im Einklang mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie. Beide Partikelsysteme zeigten einen PDI in der Größenordnung für polydisperse Systeme von 0.18 ± 0.02 (CSNPs_d-1) und 0.13 ± 0.01 (CSNPs_d-2) und ein positives Zeta-Potential von 27 ± 2 mV (CSNPs_d-1) und 34 ± 1 mV (CSNPs_d-2), wodurch sich auch die Stabilität der Dispersionen über den Zeitraum der Messungen erklären lässt. Die positive Ladung spricht dafür, dass die Partikeloberfläche durch das Polymer bedeckt ist. Die Ladung wird durch die Amin-Funktionalitäten erzeugt, die über das Initiatormolekül eingebracht werden, außerdem können CTAB-Moleküle an der Oberfläche angelagert sein.

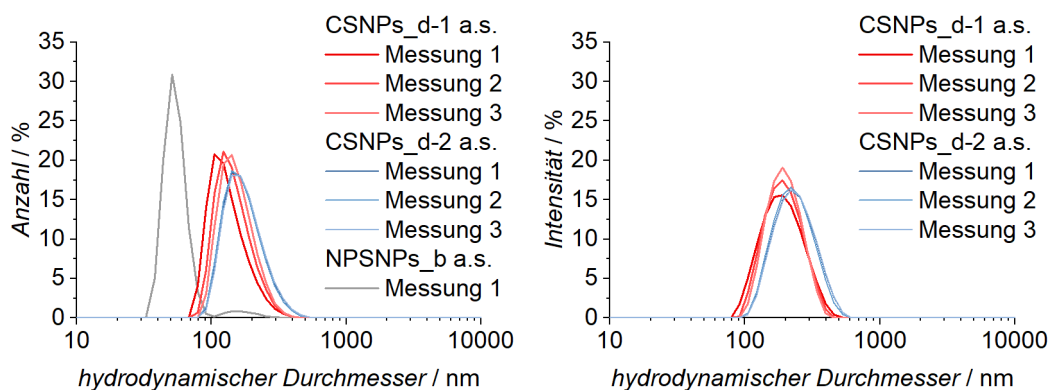


Abbildung 54: Es sind die Anzahl-gewichteten (links) und die Intensitäts-gewichteten (rechts) Größenverteilungen der CSNPs_d-1 und d-2 gezeigt. Außerdem ist als Referenz die Anzahl-gewichtete Verteilung der NPSNPs_b a.s. dargestellt, die als Kern verwendet wurden. Es ist erkennbar, dass die CSNPs_d-1 (rot) kleinere Partikel als die CSNPs_d-2 (blau) aufweisen. Die mittleren hydrodynamischen Durchmesser betragen 148 ± 11 nm (1) und 180 ± 3 nm (2).

Die synthetisierten CSNPs_d bildeten zwar stabile Dispersionen, jedoch ist es möglich, dass die Silica-Kerne mit der Zeit in Wasser degradieren. Um die Lagerstabilität zu erhöhen wurde an einer Methode gearbeitet die Partikel zu trocknen und wieder zu dispergieren. Durch eine normale Trocknung bei Raumtemperatur, erhöhte Temperaturen oder verminderten Druck war dies nicht möglich. Dies ist vermutlich auf, während der Trocknung auftretende, Kapillarkräfte zurückzuführen, welche eine Koaleszenz der Partikel nach sich zogen. Aufgrund dessen wurden die Partikel dispergiert und die Dispersion mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck sublimiert. Mithilfe eines Ultraschallfingers war es möglich den Feststoff wieder zu dispergieren. Die Kern-Schale-Partikel wiesen nach dem Gefriertrocknen eine ausgeprägte Hydrophobizität aus. Damit ein dispergieren in Wasser dennoch realisierbar war, wurde der Dispersion CTAB zugesetzt, sodass die finale Konzentration $0.075 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ betrug.

Die Größenverteilungen, welche nach dem Redispergieren aufgenommen wurden sind in Abbildung 55 gezeigt. Dabei wurden für diese Darstellung jeweils drei Messkurven gemittelt. Es sind die Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen dargestellt. Dies ist möglich, da die Verteilungen über die drei Messungen hinweg sehr stabil waren. Als Referenz sind auch die

Verteilungen der Partikel nach der Synthese (a.s.) mit aufgeführt. Für den Fall der CSNPs_d-1 (rot) ist erkennbar, dass bei der Anzahl-gewichteten Verteilung nur geringfügige Unterschiede zwischen den beiden Verteilungen auftreten. Wird jedoch die Intensitäts-gewichtete Verteilung betrachtet, wird deutlich, dass mehr Streulicht durch größere Partikel hervorgerufen wird. Insbesondere der zweite Peak bei 4000 nm tritt bei den frisch synthetisierten Partikeln nicht auf. Auch der mittlere hydrodynamische Durchmesser der gefriergetrockneten NPs ist mit 159 ± 8 nm etwas größer als jener der NPs im Anschluss an die Synthese (148 ± 11 nm). Dies deutet darauf hin, dass es während des Trocknens zur Aggregation einiger Partikel kam, die sich auch durch die Ultraschallbehandlung nicht mehr rückgängig machen ließ. Begründet ist dies möglicherweise in der Koaleszenz der Polymerhüllen. Möglicherweise kam es auch zu einer Agglomeration der Primärpartikel im Anschluss an das Dispergieren. Im Gegensatz dazu stehen die CSNPs_d-2, welche sowohl in der Anzahl-, als auch in der Intensitäts-gewichteten Verteilung eine gute Übereinstimmung mit den frisch synthetisierten NP aufweisen. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser fiel mit 164 ± 9 nm etwas geringer aus als jener der NPs nach der Synthese (180 ± 3 nm). Dies könnte auf ein Schrumpfen der Polymerhülle während der Trocknung zurückzuführen sein. Da diese NPs auch den höheren Polymeranteil beinhalten sollten, wäre dieser Effekt stärker ausgeprägt. Neue Aggregate, Agglomerate oder eine veränderte Stabilität sind nicht zu beobachten.

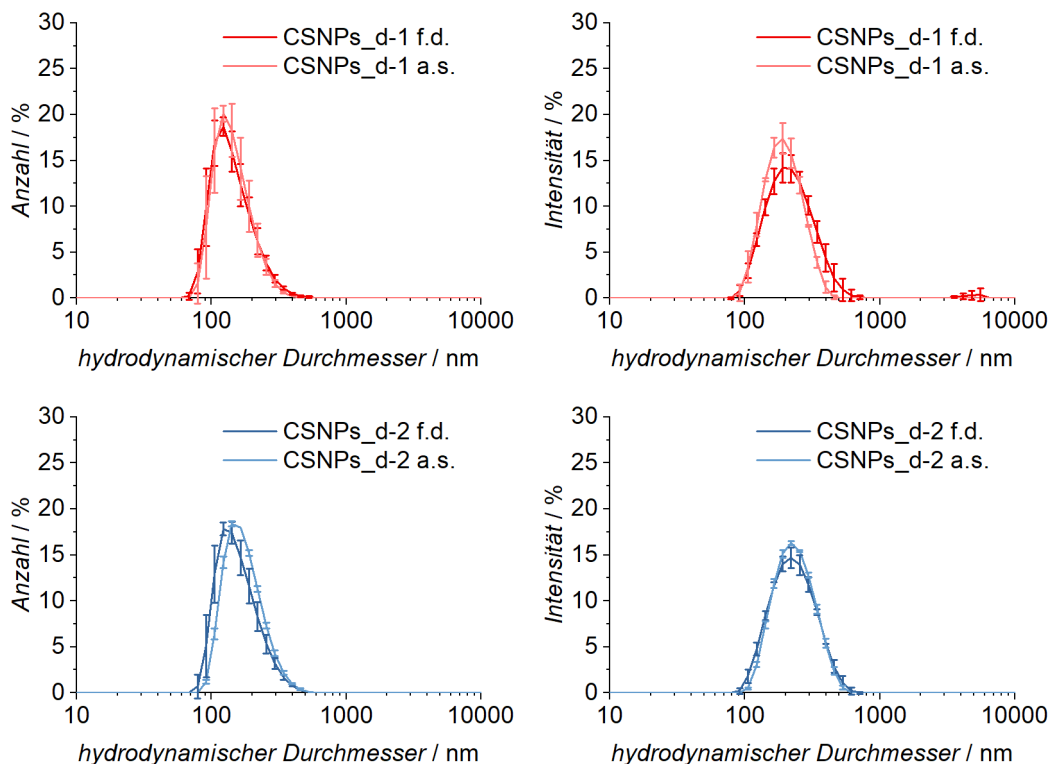


Abbildung 55: DLS-Größenverteilungen der CSNPs_d-1 (oben) und CSNPs_d-2 (unten). Gezeigt sind die jeweiligen Anzahl-gewichteten (links) und Intensitäts-gewichteten Verteilungen (rechts). Miteinander im Vergleich stehen die Verteilungen der NPs nach der Synthese (a.s.) und nachdem sie gefriergetrocknet und redispersiert (f.d.) wurden. Da es sich um stabile Messungen handelt, wurden die drei aufgenommenen Verteilungen gemittelt, an dieser Stelle sind die Mittelwerte mit der Standardabweichung abgebildet. Die gefriergetrockneten Partikel besitzen mittlere hydrodynamische Durchmesser von 159 ± 8 nm (CSNPs_d-1) und 164 ± 9 nm (CSNPs_d-2).

Die Zeta-Potentiale der beiden gefriergetrockneten Partikel fielen mit 39 ± 1 mV (CSNPs_d-1) und 38 ± 1 mV (CSNPs_d-2) stark positiv aus. Diese Erhöhung ist jedoch primär auf das zugesetzte CTAB zurückzuführen. Die Tensidmoleküle lagern sich wahrscheinlich an das Polymer an, wobei die positiv geladene Kopfgruppe in die Lösung zeigt.

Sowohl das Zeta-Potential, als auch der hydrodynamische Durchmesser wurden pH-Wert-abhängig aufgezeichnet. Für die CSNPs_d-1 f.d. und NPSNPs_b a.s. ist dies in Abbildung 56 dargestellt. Die NPSNPs_b a.s. wurden im Rahmen dieser Synthese als Kerne eingesetzt. Ihr Zeta-Potential ist stark pH-Abhängig: Bei basischen pH-Werten weisen die Partikel ein negatives Potential auf. Die Silanolgruppen des Silicas liegen deprotoniert vor. Mit sinkendem pH-Wert nimmt auch das ZP zu. Bei einem pH-Wert von 6.75 liegt der Isoelektrische Punkt der NPs, bei welchem das Zeta-Potential einen Wert von 0 mV annimmt. Sinkt der pH-Wert weiter, wird das Silica-Gerüst protoniert und das Zeta-Potential nimmt einen positiven Wert an. Der hydrodynamische Durchmesser zeigt sehr starke Änderungen, die maßgeblich mit der Größe des Betrages des ZP zusammenhängen. Bei hohen pH-Werten ist der Betrag hoch, die Partikel stoßen sich ab und der hydrodynamische Durchmesser unterliegt nur einer geringen Änderung. Nimmt der Betrag des ZPs ab (bei sinkendem pH-Wert) sinken die repulsiven Kräfte zwischen den Partikeln, weshalb es zur Agglomeration, bzw. Aggregation, kommt.

Dies äußert sich dadurch, dass die Standardabweichung des hydrodynamischen Durchmessers stark zunimmt. Der Wert selber jedoch sinkt, was dadurch verursacht wird, dass die großen Partikelzusammenschlüsse sedimentieren und keinen Einfluss mehr auf den Mittelwert nehmen. Nimmt der ZP-Betrag weiter ab (nahe dem IEP), sedimentieren die NPs schneller als die Messung durchgeführt werden kann. Nach dem Durchlaufen des IEPs steigt der Betrag des Zeta-Potentials wieder. Es liegen wieder geladene Primärpartikel in Dispersion vor, die jedoch nur mit einer hohen Schwankung detektiert werden können. Da der Prozess der Sedimentation insbesondere für große Partikelaggregate und -agglomerate nicht reversibel ist, gehen bei weiter sinkendem pH-Wert (und steigendem ZP-Betrag) in erster Linie die Primärpartikel wieder in Dispersion. Der Wert des hydrodynamischen Durchmessers stabilisiert sich, wenn auch bei kleineren Werten als zuvor bei basischen pH-Werten.

Wurde durch die Synthese Polystyrol auf die Oberfläche der Kerne angebunden zeigt sich ein anderes Bild (Abbildung 56, rot). Das Zeta-Potential ist bereits bei hohen pH-Werten stark positiv. Sinkt der pH-Wert, nimmt das ZP geringfügig zu. Durch das permanent hohe Zeta-Potential ist auch der hydrodynamische Durchmesser weitestgehend unabhängig vom pH-Wert. Der deutliche Unterschied in Zeta-Potential und Stabilität gegenüber dem pH-Wert zwischen NPSNPs_b a.s. und CSNPs_d-1 deutet darauf hin, dass Polystyrol erfolgreich auf die Oberfläche angebunden wurde. Dass der beobachtete Effekt nicht auf das zugegebene CTAB zurückzuführen ist wurde durch die Messung von NPSNPs_b a.s. mit der gleichen CTAB Menge ausgeschlossen. Diese Messung ist im Anhang (S. 163) aufgeführt.

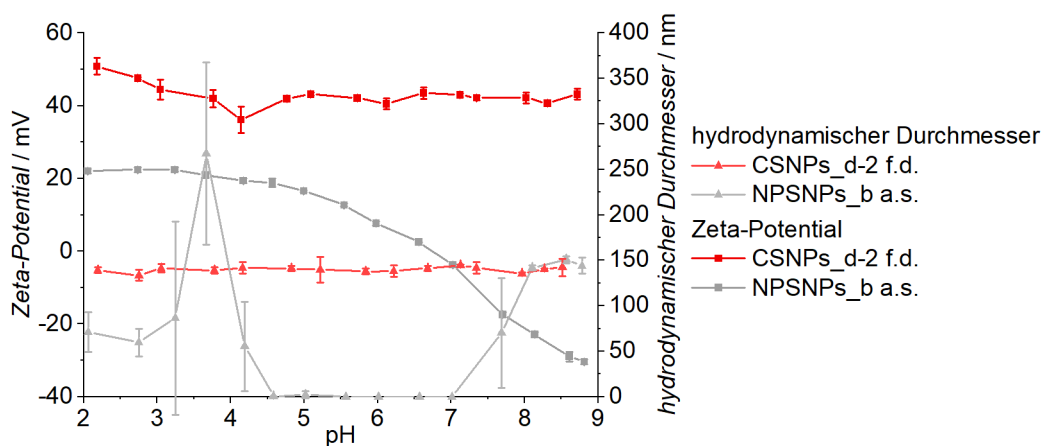


Abbildung 56: pH-Wert-abhängige Zeta-Potentiale (■) und hydrodynamische Durchmesser (▲) der CSNPs_d-1 f.d. und der NPSNPs_b a.s.. Das ZP und der hydrodynamische Durchmesser der CSNPs_d-1 ist weitestgehend unabhängig vom pH-Wert.

Auch für die CSNPs_d-2 wurden Zeta-Potential und hydrodynamischer Durchmesser pH-Wert-Abhängig gemessen. In Abbildung 57 sind die Daten wieder im Vergleich zu den eingesetzten Kernen (NPSNPs_b a.s.) abgebildet. Das Verhalten der CSNPs_d-2 ist analog zu den CSNPs_d-1. Über den gesamten betrachteten pH-Bereich hinweg besitzen die Partikel ein positives ZP. Mit sinkendem pH-Wert steigt dieses leicht an. Auch der hydrodynamische

Durchmesser ist über den betrachteten Bereich hinweg weitestgehend konstant. Daher kann auch in diesem Fall darauf geschlossen werden, dass Polystyrol auf die Oberfläche angebunden wurde.

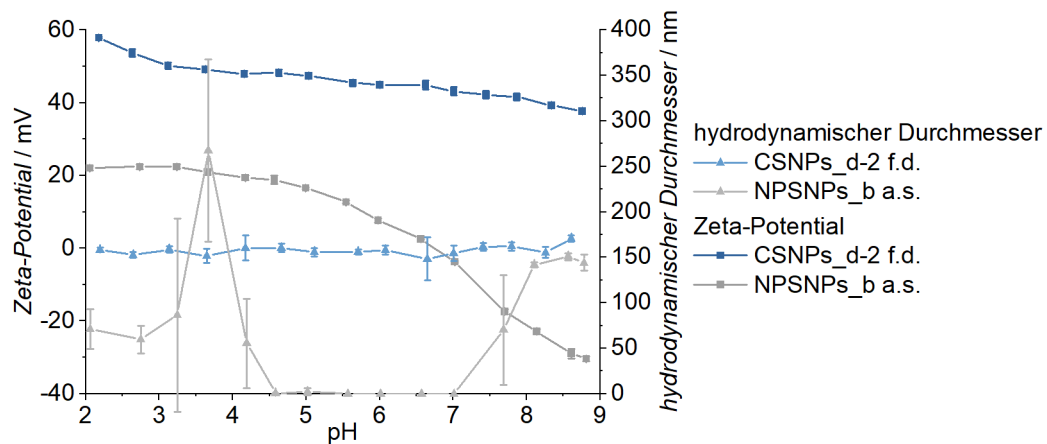


Abbildung 57: pH-Wert-abhängige Zeta-Potentiale (■) und hydrodynamische Durchmesser (▲) der CSNPs_d-2 f.d. und der NPSNPs_b a.s.. Das ZP und der hydrodynamische Durchmesser der CSNPs_d-2 ist weitestgehend unabhängig vom pH-Wert.

Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 58) der CSNPs_d-1 zeigen ungleichmäßig geformte Partikel. Es sind deutlich Silica-Kerne erkennbar (schwarzer Pfeil), welche von kleinen Polystyrol-Sphären (blauer Pfeil) umhüllt sind. Stellenweise sind mehrere NPSNPs auch durch Polystyrol verbrückt. Ob diese Verbrückungen durch das Trocknen entstanden oder ob sie auch schon in der Dispersion vorlagen, kann anhand der TEM-Aufnahmen nicht ausgemacht werden. Wahrscheinlich bestand ein Teil schon in der Dispersion, da die zuvor gezeigten DLS Messungen sonst kleinere hydrodynamische Durchmesser zeigen würden. Die CSNPs-Aggregate/Agglomerate zeigen Hohlräume (roter Pfeil), sodass die Möglichkeit besteht, dass diese Hohlräume beim Eintrocknen einer Dispersion erhalten bleiben.

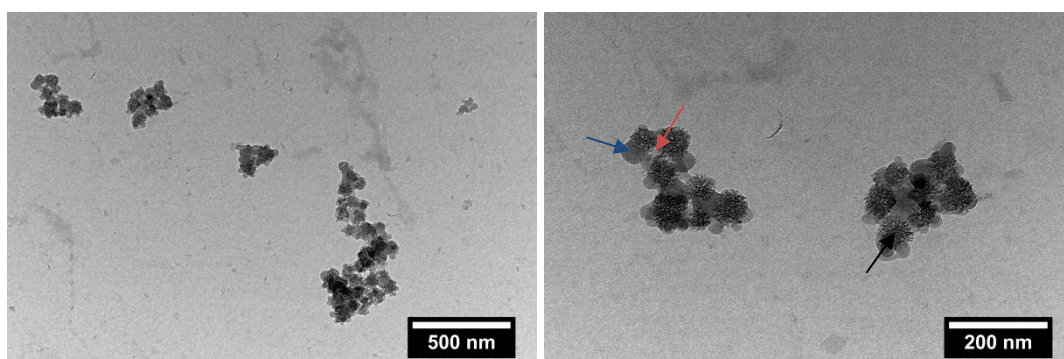


Abbildung 58: TEM-Aufnahmen der CSNPs_d-1. Es handelt sich um ungleichmäßig geformte Partikel. Silica-Partikel sind von Polystyrol-Sphären umgeben und verbrückt. Ein Silica-Kern ist durch einen schwarzen und Eine PS-Sphäre durch einen blauen Pfeil gekennzeichnet. Der rote Pfeil kennzeichnet einen exemplarischen Hohlraum, der bei der Verbrückung mehrerer Partikel entsteht.

Die TEM-Aufnahmen der CSNPs_d-2 zeigen ein ähnliches Bild: Ungleichmäßig geformte Nanopartikel, bei denen Silica-NPs von PS-Sphären umgeben sind. Jedoch sind die Polystyrolsphären (blauer Pfeil) deutlich größer und dadurch die Kerne (schwarzer Pfeil) auch

deutlich klarer voneinander getrennt. Auch hier entstanden bei der Aneinanderlagerung der CSNPs Hohlräume (roter Pfeil). Dabei sind die Hohlräume größer als die bei den CSNPs_d-1 auftretenden.

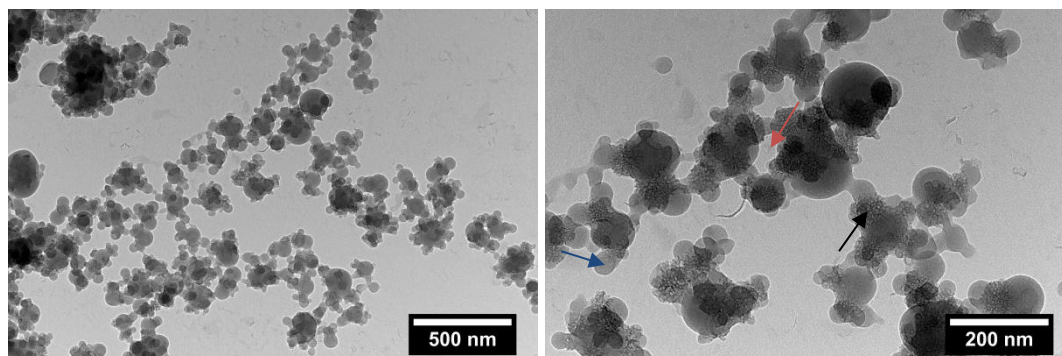


Abbildung 59: TEM-Aufnahmen der CSNPs_d-2. Es handelt sich um ungleichmäßig geformte Partikel. Silica-Partikel sind von Polystyrol-Sphären umgeben und verbrückt. Ein Silica-Kern ist durch einen schwarzen und Eine PS-Sphäre durch einen blauen Pfeil gekennzeichnet. Der rote Pfeil kennzeichnet einen exemplarischen Hohlraum, der bei der Verbrückung mehrerer Partikel entsteht.

Die TEM-Aufnahmen indizieren bereits unterschiedliche Polymermengen in den beiden Partikelspezies. Zur Quantifizierung der organischen Anteile wurden TG-Messungen durchgeführt. Der Massenverlust gegen die Temperatur ist in Abbildung 60 aufgetragen. Die Massenverluste unterhalb von 200 °C waren dabei auf verdampfendes Lösungsmittel zurückzuführen. Werden die darauffolgenden Massenverluste über die Lösungsmittelmenge korrigiert, dann ergibt sich für die CSNPs_d-1 f.d. ein organischer Anteil von 60% und für die CSNPs_d-2 f.d. einer von 71%. Daraus wird ersichtlich, dass die Partikelspezies CSNPs_d-2 mehr Polymer enthält. Dies deckt sich sowohl mit den TEM- Aufnahmen, als auch mit den IR- und DLS-Messungen.

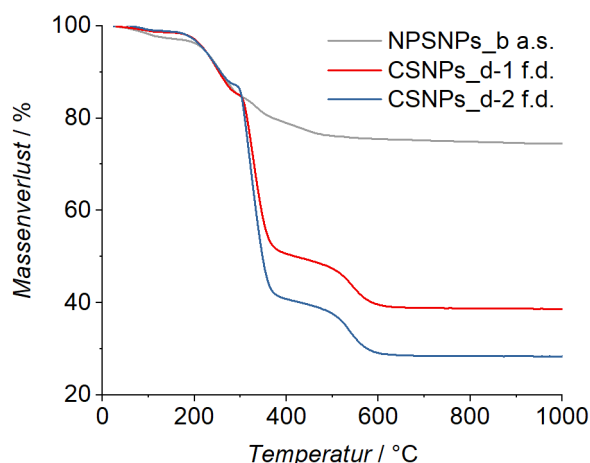


Abbildung 60: Bis zu einer Temperatur von 200 °C weisen beide CSNPs einen geringen Massenverlust auf, der auf Lösungsmittelreste (z.B. Wasser) zurückzuführen ist. Oberhalb von 200 °C beträgt der Massenverlust der CSNPs_d-1 f.d. 60% und der der CSNPs_d-2 f.d. 71% und wird durch die Verbrennung organischer Bestandteile hervorgerufen.

Während der Unterschied im Polymergehalt in den TEM Aufnahmen deutlich erkennbar ist, fällt er im Rahmen der TG Messungen mit nur etwa 10% gering aus. Eine mögliche Erklärung

ist, dass für die CSNPs_d-1 ein Großteil des Polymers in den Poren der Partikel vorlag, weswegen es im TEM nicht sichtbar ist. Während bei den CSNPs_d-2 die Poren bereits nahezu gefüllt waren und sich das Polymer auch außerhalb der Partikel befand. Mithilfe des totalen Porenvolumens der NPSNPs_b a.s. ($0.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) und dem Literaturwert der Dichte von Polystyrol ($1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[214] lässt sich eine theoretische Polystyrolmenge berechnen, die das Porensystem der Silica-NPs vollständig ausfüllen würde. Es ergibt sich ein Wert von $0.735 \text{ g}_{\text{PS}} \cdot \text{g}_{\text{NPSNPs}}^{-1}$ oder 73.5%. Auf theoretischer Basis würden also die über die TG ermittelten Mengen vollständig in das Porensystem der Kerne passen. Das dem nicht so ist, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das synthetisierte Polymer eine geringere Dichte aufweist als jenes für welches der Literaturwert gilt. Die Dichte eines Polymers ist abhängig von dessen Polymerisationsgrad, sowie möglichen Quellungsagenzien und auch Copolymeren. Die tatsächliche Dichte des synthetisierten Polymers ist nicht bekannt. Ein weiterer Grund kann sein, dass die Poren nicht vollständig ausgefüllt wurden oder noch nicht ausgefüllte Poren durch PS-Sphären verschlossen wurden. Der berechnete Wert deutet auf die Korrektheit der Annahme hin, dass für den Fall der CSNPs_d-1 der Großteil des Polymers im Porensystem vorlag, während der Mehranteil an Polymer (etwa 10%) bei den CSNPs_d-2 sich außerhalb der Partikel befand.

Die nahezu vollständige Füllung der Poren mit Polymer ist auch anhand der Stickstoff-Physisorptionsisothermen, die in Abbildung 61 gezeigt sind erkennbar. Es wird deutlich, dass an die Kern-Schale Partikel nur ein sehr geringes Stickstoffvolumen adsorbierte. Die totalen Porenvolumina sind mit $0.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (CSNPs_d-1 f.d.) und $0.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (CSNPs_d-2 f.d.) gegenüber dem der Kerne mit $0.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ stark verringert. Auch hier liegt der kleinere Wert bei den Partikeln mit größeren Polymermengen vor. Auch trotz diesen verbliebenden Porenvolumina fände Polystyrol mit der oben genannten Dichte vollständig im Porensystem Platz.

Außer den Isothermen der CSNPs_d-1 f.d. und CSNPs_d-2 f.d. ist auch die der NPSNPs_b a.s. in Abbildung 61 gezeigt. Letzterer wurden im Rahmen der Synthese ersterer als Kern verwendet. Die BET-Oberflächen betragen $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für die CSNPs_d-1 f.d. und $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für die CSNPs_b-2 f.d. und sind damit stark verringert im Vergleich zu den verwendeten Kernen mit $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dies ist darin begründet, dass das Porensystem durch das entstandene Polymer verschlossen oder ausgefüllt wurde. Zwischen den beiden Kern-Schale-Partikeln besteht ein geringer Unterschied. Die Spezies d-1 weist eine geringfügig höhere BET-Oberfläche auf. Dies kann die Ursache in den verschiedenen, angebondenen Polymermengen haben.

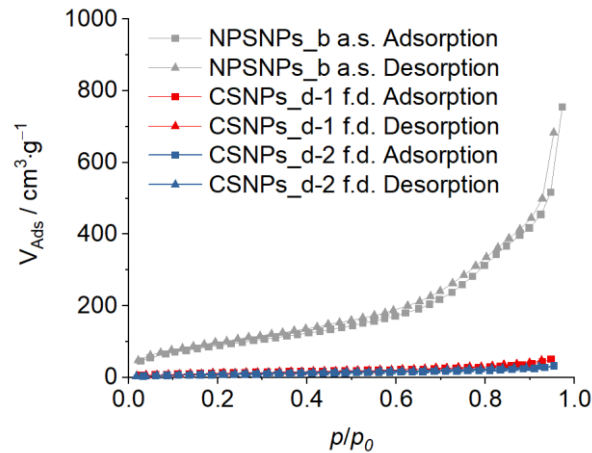


Abbildung 61: Stickstoff-Physisorptionsisothermen der CSNPs_d-1 f.d. und CSNPs_d-2 f.d.. Außerdem ist die Isotherme der NPSNPs_b a.s. als Referenz gezeigt. Es sind sowohl die Adsorptions- (■), als auch die Desorptionszweige (▲) gezeigt.

Extraktion der CSNPs

Die beiden synthetisierten CSNPs sollen als Templatmaterial für die Deposition von NPPT verwendet werden. Um das Porensystem des Platins freizulegen muss das Polymer entfernt werden. Dies sollte im Rahmen dieser Arbeit mittels Extraktion geschehen. Um die Wirksamkeit der Extraktionsmethode zu validieren, wurde sie an den CSNPs getestet. Als Referenz dienen die calcinierten NPSNPs_b.

Die An- und Abwesenheit des Polymers kann gut über IR-Spektroskopie ermittelt werden, wie in Abbildung 62 gezeigt. Dabei ist erkennbar, dass die Schwingungsbanden des Polymers nach der Extraktion (im Vergleich zu Abbildung 53) stark verringert waren, jedoch nicht vollständig verschwanden. Es war wahrscheinlich noch eine geringe Polymermenge vorhanden.

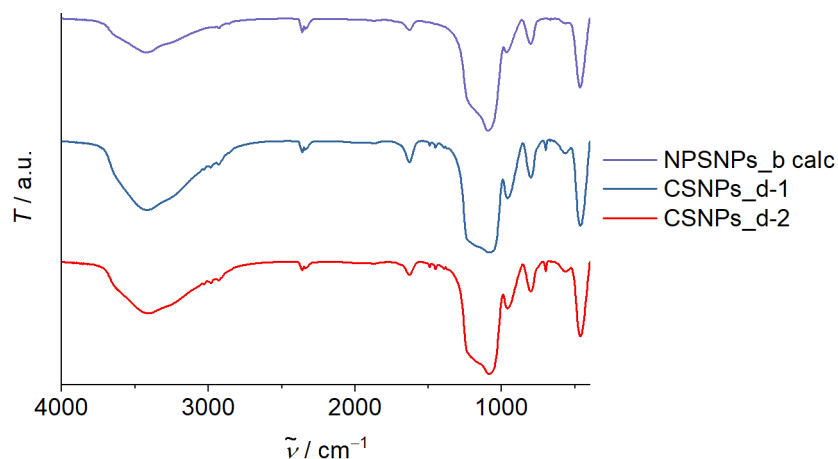


Abbildung 62: IR-Spektren der calcinierten NPSNPs_b und der extrahierten CSNPs_d-1 und CSNPs_d-2. In einem geringen Ausmaß sind Schwingungsbanden erkennbar, die dem Polymer zugeordnet werden können.

Die durch das IR-Spektrum hervorgerufene Vermutung bestätigte sich in den TG-Messungen (Abbildung 62). Dort sind die Massenverluste gegen die Temperatur aufgetragen. Als

Referenz sind wieder die calcinierten NPSNPs_b gezeigt. Unterhalb von 200 °C verdampften Lösungsmittelreste. Oberhalb von 200 °C wurden organische Bestandteile oxidiert. Wird die Gesamtmasse um den Lösungsmittelanteil korrigiert, dann ergeben sich sowohl für die extrahierten CSNPs_d-1 als auch für die extrahierten CSNPs_d-2 ein organischer Anteil von 11%. Das bedeutet, dass das Polymer durch die Extraktion nicht restlos entfernt werden konnte.

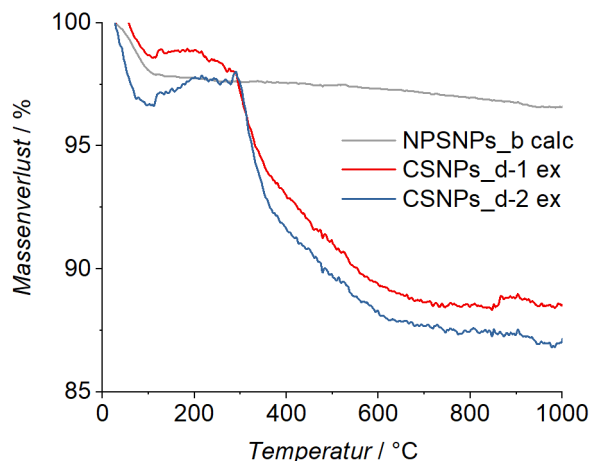


Abbildung 63: TG-Kurven der extrahierten CSNPs_d-1 und -2, sowie der calcinierten NPSNPs_b. Der Massenverlust vor 200 °C ist auf Lösungsmittelreste zurückzuführen. Der Massenverlust oberhalb von 200 °C (um die Lösungsmittelmenge korrigiert) beträgt für die CSNPs in beiden Fällen etwa 11% und ist auf die Verbrennung organischer Bestandteile zurückzuführen.

In Abbildung 64 sind die Stickstoff-Physisorptionsisothermen der extrahierten CSNPs, sowie der calcinierten NPSNPs_b abgebildet. Erstaunlich ist, dass das adsorbierte Stickstoffvolumen für die beiden extrahierten Proben höher ausfiel, als für die calcinierte Probe. Damit stimmen auch erhöhte BET-Oberflächen von $730 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für die CSNPs_d-1 ex und $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für die CSNPs_d-2 ex (Im Vergleich zu $590 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) überein. Eine Möglichkeit ist, dass das Silica-Gerüst im Rahmen der Polymerisationsreaktion und der nachfolgenden Aufarbeitung oder der Extraktion, in Mitleidenschaft gezogen wurde. Es besteht die Möglichkeit, dass zusätzliche Porosität erzeugt wurde. Diese Degradation des Silicas könnte bei den CSNPs_d-1 stärker ausgeprägt sein, da diese mit weniger Polystyrol ummantelt sind und daher auch weniger geschützt sind. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiterführend untersucht.

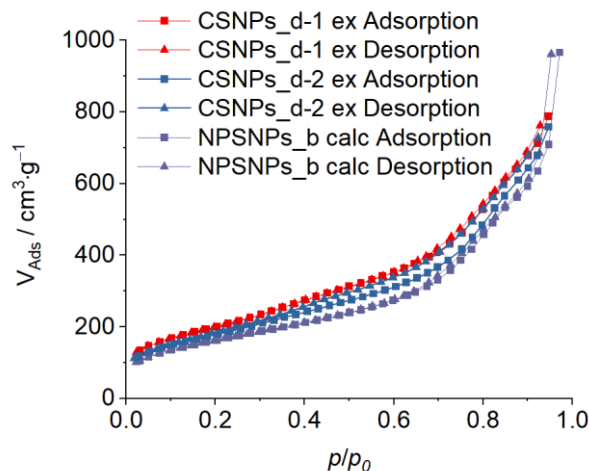


Abbildung 64: Stickstoff-Physisorptionsisothermen der extrahierten CSNPs_d-1 f.d. und CSNPs_d-2 f.d.. Außerdem ist die Isotherme der NPSNPs_b calc als Referenz gezeigt. Es sind sowohl die Adsorptions- (■), als auch die Desorptionszweige (▲) gezeigt.

Das totale Porenvolumen nahm nach der Extraktion mit $1.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $1.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gegenüber $0.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ebenfalls leicht zu. Die extrahierten CSNPs_d wiesen, trotz Polymerrückständen eine ähnliche, bzw. leicht erhöhte, Porosität gegenüber den calcinierten NPSNPs_b auf.

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die Anbindung von Polystyrol an die NPSNPs_b a.s. erfolgreich verlief. Die gebildeten CSNPs_d-1 und CSNPs_d-2 bildeten sowohl vor als auch nach der Gefriertrocknung stabile Dispersionen aus. Anhand der TEM Aufnahmen sind ungleichmäßige Primärpartikel erkennbar, bei denen die Silica-Kerne von Polymersphären verschiedener Größen umgeben sind. Stellenweise waren mehrere Silica-NPs durch Polystyrol-Sphären verbrückt und es bildeten sich Netzwerke aus. Dies sollte jedoch kein Problem für die Verwendung als Templat darstellen, da diese Netzwerke Hohlräume aufweisen, sodass auch bei größeren Partikelzusammenschlüssen noch poröses Platin entstände.

Die angebundene Polymermenge konnte durch gemeinsame Erhöhung der Initiator- und Monomerkonzentration während der Synthese ebenfalls erhöht werden. Dies schlägt sich in größeren Partikeln wieder. Die Polystyrol-Sphären welche die NPSNPs umgeben besitzen einen größeren Durchmesser.

Bezüglich der verwendeten Extraktionsmethode wurde festgestellt, dass nach dem Verfahren für die CSNPs_d-1, als auch für die CSNPs_d-2 11% organische Bestandteile in den Partikeln zurückblieben. Im Vergleich zu den calcinierten NPSNPs_b ist die BET-Oberfläche und das totale Porenvolumen dennoch erhöht. Dies könnte auf eine vorangehende Degradation des Silicas während der Polymerisationsreaktion, der anschließenden Aufreinigung oder der

Extraktion deuten. Eine restlose Entfernung der organischen Bestandteile könnte mithilfe weiterer Extraktionsschritte erreicht werden.

5.2 Charakterisierung der Templat- und Platinbeschichtungen

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit den Templat- und Platinbeschichtungen. Dabei werden die Platinbeschichtungen bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften, gewonnen aus der Cyclovoltammetrie und elektrochemischer Impedanzspektroskopie, sowie dem makroskopischen Erscheinungsbild untersucht. Dabei wird auf die CV-Messungen in 0.5 M Schwefelsäure eingegangen. Es wurden weitere CV-Messungen in Natriumchlorid-Lösung durchgeführt um eine bessere Vergleichbarkeit mit körperflüssigkeitsartigen Medien zu ermöglichen. Diese CV-Messungen sind im Anhang (S. 159ff) dargestellt. Die Beschichtungen werden außerdem mittels IR-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessungen analysiert. Einige ausgewählte vielversprechende Proben werden darüber hinaus über Krypton-Physisorptionsmessungen charakterisiert.

Die Proben werden, je nachdem welches Templatmaterial verwendet wurde, getrennt voneinander charakterisiert. Anschließend wird auf die in 4.4. beschriebenen variierten Parameter eingegangen. Eine Übersicht über die diskutierten Platinproben ist in Tabelle 5 gegeben. Aufgeführt sind neben den Bezeichnungen der Platinproben auch die der verwendeten Templatpartikel und die Seitenzahl unter welcher die Charakterisierung der Partikel zu finden ist.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Bezeichnungen der Platinproben, sowie die verwendeten Templatpartikel und die Seitenzahl, unter welcher die Charakterisierung der Templatpartikel zu finden ist.

Probenbezeichnung	Templatpartikel	Seitenzahl NP
Pt_d	CSNPs_d	84
Pt_e	PSNPs 50 nm	75
Pt_f	NPSNPs_b	66
Pt_g	P-NPSNPs_b	73

5.2.1 NPSNPs und modifiziert und unmodifiziert als Templatpartikel

In diesem Unterkapitel werden die Platinproben beschrieben, für deren Synthese die unmodifizierten (Pt_f) und Propyl-modifizierten NPSNPs_b (Pt_g) verwendet wurden. Beide Systeme dienen als alternativer Ansatz um eine NPPt-Beschichtung aufzubauen, welche NPSNPs in ihren Poren aufweist.

In Abbildung 65 sind fotografische Aufnahmen der Proben gezeigt. Oben sind die der Templatbeschichtungen aufgeführt. Die schwarze Färbung ist begründet durch die Reflektion einer schwarzen Oberfläche auf dem Platin, dadurch ist es möglich die Templatbeschichtung deutlicher zu erkennen. Beide Templatbeschichtungen wiesen deutliche Inhomogenitäten auf. Dies ist auf die geringe Stabilität der Templatpartikel in Dispersion zurückzuführen, die bereits in Abschnitt 5.1.1, bzw. 5.1.2, erläutert wurde. Im Anschluss an die Platindeposition und die Calcination war kein poröses System erkennbar. Poröses Platin besäße eine schwarze Färbung. Dies deutet darauf hin, dass keine poröse Struktur entstanden ist. Es waren geringe Verfärbungen zu sehen, möglicherweise wurden die durch ungleichmäßig abgeschiedenes, dichtes Platin hervorgerufen.

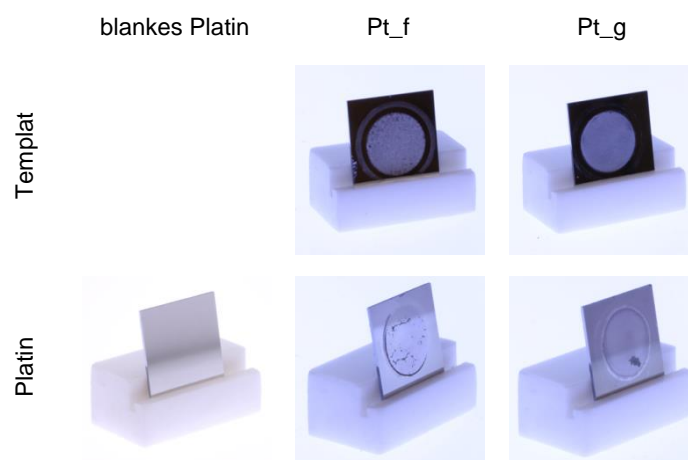


Abbildung 65: Fotos der Templat- (oben) und calcinierten Platinbeschichtungen (unten) der Proben, bei welchen die unmodifizierten (Pt_f), bzw. die Propyl-modifizierten (Pt_g) NPSNPs_b als Templat verwendet wurden. Als Referenz ist blankes Platin gezeigt. Die Templatstrukturen zeigen in beiden Fällen Inhomogenitäten. Nach der Platinabscheidung ist zwar der Bereich erkennbar, auf welchem die Deposition ablief, die für poröses Platin erwartete schwarze Färbung bleibt jedoch aus. Vereinzelt sind mattere Bereiche erkennbar.

Ein poröses System besitzt eine hohe spezifische Oberfläche. Besteht die aktive Oberfläche aus einem leitenden Material, dann ist auch die elektrochemisch aktive Oberfläche (engl.: *electrochemical active surface area*; EASA) erhöht. Diese kann aus den Cyclovoltogrammen (Abbildung 66) errechnet werden. Es wurden EASAs von $1.8 \pm 0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (blankes Platin), $9 \pm 1 \text{ cm}^2 \cdot (\text{Pt}_f) \text{ cm}^{-2}$ und $10 \pm 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (Pt_g) ermittelt. In den Cyclovoltogrammen äußert sich dies durch höhere Beträge der Stromstärken. Dichtes Platin sollte bei einer ideal glatten Oberfläche eine EASA von maximal $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ aufweisen. Da jedoch mikroskopische Unebenheiten auftreten und die Platinbeschichtung Risse und Kratzer aufweisen kann, war die Oberfläche und auch die elektrochemisch aktive Oberfläche vergrößert. Für Pt_f und Pt_g war dieser Wert weiter erhöht, was auf eine höhere Rauigkeit hindeutete. Unter Umständen wiesen die beobachteten matten Bereiche auf den Fotos in Abbildung 65 auch eine geringe Porosität auf.

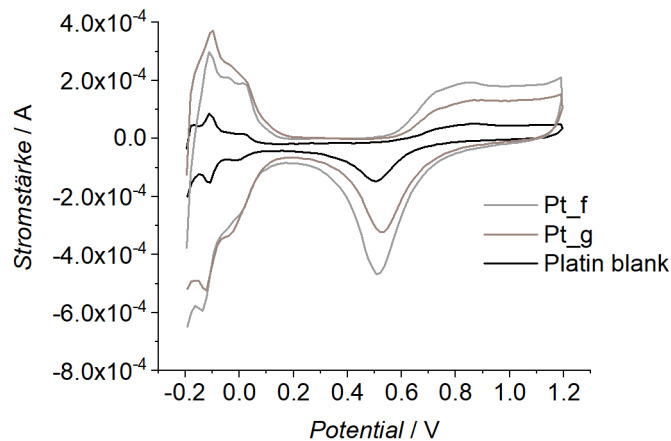


Abbildung 66: Cyclovoltogramme des blanken Platins und der Proben Pt_f und Pt_g. Abgebildet ist jeweils der fünfte Messzyklus. Es wurden elektrochemisch aktive Oberflächen von $1.8 \pm 0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (blankes Platin), $9 \pm 1 \text{ cm}^2 \cdot (\text{Pt}_f) \text{ cm}^{-2}$ und $10 \pm 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (Pt_g) gemessen. Die CV-Messungen wurden in 0.5 M Schwefelsäure durchgeführt.

In Abbildung 67 sind die Beträge der Impedanz gegen die Frequenz aufgetragen. Es ist erkennbar, dass die Werte der beiden Proben Pt_f und Pt_g leicht verringert gegenüber denen des blanken Platins sind. Dies liegt in der erhöhten EASA begründet: Je mehr aktive Oberfläche für den Ladungsübergang zur Verfügung steht, desto kleiner fällt der Impedanz-Betrag aus.

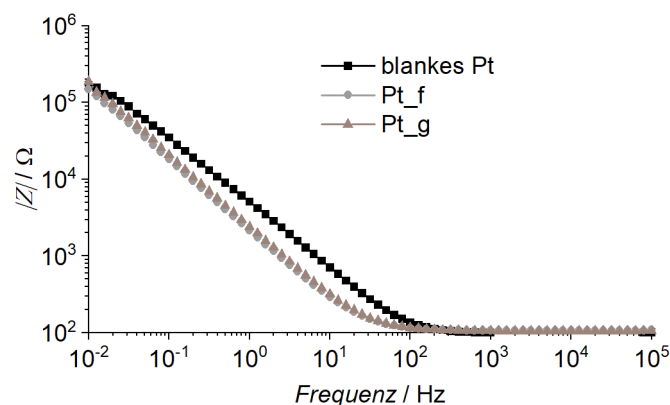


Abbildung 67: Betrag der Impedanz aufgetragen gegen die Frequenz. Die Impedanzbeträge der Proben Pt_f und Pt_g sind leicht verringert gegenüber dem blanken Platin. Die EIS-Messungen wurden in Natriumchloridlösung (0.85%) durchgeführt.

In Abbildung 68 sind die IR-Spektren des blanken Platins und der Proben Pt_f und Pt_g gezeigt. Das stark ausgeprägte Rauschen kommt dadurch zustande, dass keine Schwingungen beobachtet werden konnten, weshalb nur das Rauschen des Signals detektiert wurde. Silica-Schwingungsbanden konnten keine beobachtet werden. Die Proben wurden nach der Calcination durch Ultraschallbehandlung in Wasser und Ethanol gereinigt um auf der Oberfläche befindliche NPSNPs zu entfernen. Da keine Schwingungen des Silicas beobachtet werden konnten, lagen wahrscheinlich keine von Platin umschlossene NPSNPs vor.

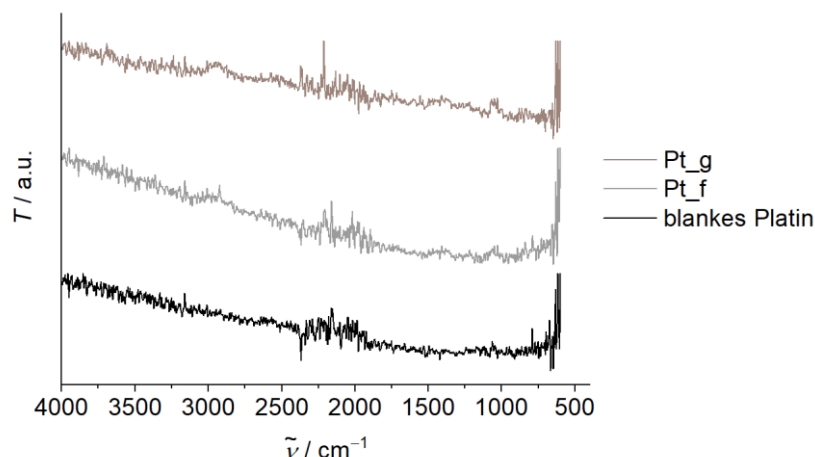


Abbildung 68: IR-Spektren des blanken Platins und der Proben Pt_f und Pt_g. Das hohe Rauschen der Spektren ist darauf zurückzuführen, dass es kaum ein Messsignal gab. Dies führt bei einem normierten Spektrum dazu, dass das Grundrauschen der Messung überdeutlich auftritt. Im Rahmen der Messungen konnten keine Schwingungsbanden des Silicas beobachtet werden, weswegen wahrscheinlich keine Vom Platin umschlossene NPSNPs vorlagen.

Zusammenfassung

Mit den hier gezeigten Proben war es nicht möglich durchgehend poröse Platinbeschichtungen aufzubauen. Es liegt zwar eine vergrößerte elektrochemisch aktive Oberfläche vor, dies ist aber darauf zurückzuführen, dass stellenweise eine geringe Porosität vorliegen könnte. Primär ist der Grund vermutlich die deutlich rauere Oberfläche im Vergleich zu dichten Platin.

Bereits in vorangegangenen Arbeiten (Masterarbeit von M.Sc. BJÖRN SCHREMMER)^[215] konnte gezeigt werden, dass es mit Alkyl-modifizierten NPSNPs nicht möglich ist poröse Platinsysteme aufzubauen, die NPSNPs in den Poren enthalten. Die hier gezeigten Beispiele sind eine Reproduktion dieser Ergebnisse, die denselben Schluss zuließen.

5.2.2 PSNPs als Templat

Dieser Abschnitt befasst sich mit den Proben für welche die kommerziell erworbenen PSNPs als Templat verwendet wurden. Die Templatpartikel wurden im Abschnitt 5.1.3 (S. 75) charakterisiert. Die Bezeichnung der Platinprobe lautet Pt_e-1.

In Abbildung 69 sind fotografische Aufnahmen der Templatstruktur und des abgeschiedenen Platins der Probe Pt_e-1 abgebildet. Das Foto der Templatstruktur (links) wurde so aufgenommen, dass sich in der Oberfläche des dichten Platins eine schwarze Oberfläche spiegelt. So ist der Kontrast zwischen Templat und Platin stärker. Das Templat zeigte konzentrische Trocknungsringe. Durch die Verdampfung des Lösungsmittels während der Trocknung sinkt der Flüssigkeitsspiegel, bis sich in der Mitte des Substrates ein Meniskus bildet. An dieser Stelle werden häufig keine Templatpartikel abgeschieden. Während des Trocknens wandert der Meniskus langsam von innen nach außen. Dabei ist die Bewegungsgeschwindigkeit stark von der Verdampfungsgeschwindigkeit und somit von

Luftfeuchtigkeit und Temperatur abhängig. Aber auch Erschütterungen beeinflussen diese Bewegung maßgeblich. Durch diese Einflüsse kamen die erkennbaren Ringe zustande. Im Anschluss an die Platindeposition (rechts) war eine weitestgehend homogene, schwarze Fläche erkennbar. Die zuvor erwähnten Ringe spiegelten sich auch im Platin wieder. Die schwarze Färbung ist typisch für poröse Platinsysteme.

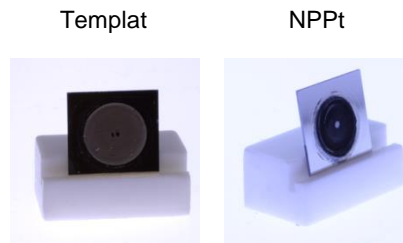


Abbildung 69: Fotografische Aufnahmen der Templatstruktur und des abgeschiedenen Platins der Probe Pt_e-1. Das Templat weist konzentrische Ringe auf, die durch geringe Variationen der Verdampfungsgeschwindigkeit oder Erschütterungen hervorgerufen werden. Diese Ringe lassen sich im abgeschiedenen Platin wiederfinden. Ansonsten weist das Platin eine schwarze Färbung auf, wie es für poröses Platin zu erwarten ist.

Die durch die Fotos vermutete Porosität lässt sich anhand der elektrochemischen Messungen bestätigen. In Abbildung 70 sind die Cyclovoltogramme der Probe Pt_e-1 und des dichten Platins nebeneinander gezeigt. Es ist zu erkennen, dass bei dem porösen Platin deutlich höhere Stromstärken bei gleichem Potential gemessen wurden. Dies spiegelte sich auch in der stark erhöhten elektrochemisch aktiven Oberfläche von $49 \pm 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (im Vergleich zu $1.8 \pm 0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ beim blanken Platin) wieder.

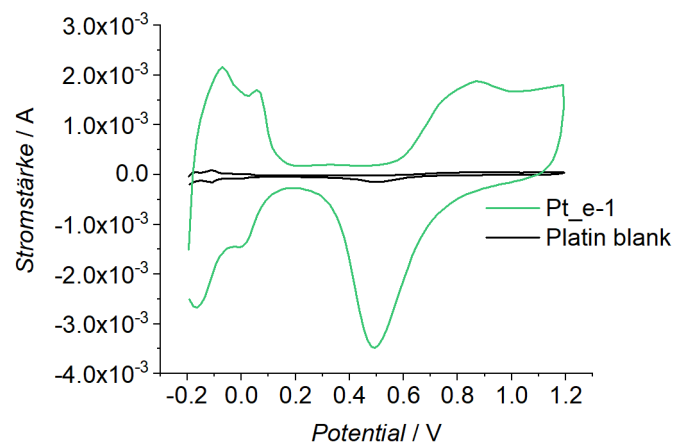


Abbildung 70: Cyclovoltogramme des blanken Platins und von Pt_e-1. Die Probe Pt_e-1 besitzt eine elektrochemisch aktive Oberfläche von $49 \pm 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$. Die CV-Messungen wurden in 0.5 M Schwefelsäure durchgeführt.

Im Rahmen der EIS-Messungen (Abbildung 71) war eine deutliche Verringerung des Betrags der Impedanz im niederfrequenten Bereich gegenüber dem blanken Platin auszumachen. Die hohe aktive Oberfläche ermöglicht einen besseren Ladungsübergang aus der Lösung in die Elektrode.

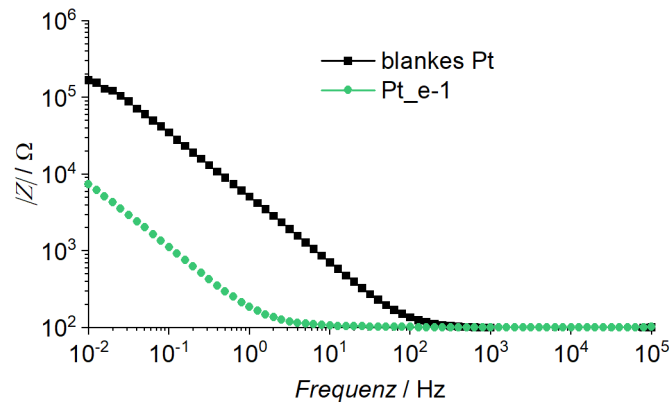


Abbildung 71: Impedanzspektren des blanken Platins und der Probe Pt_e-1. Der Betrag der Impedanz des porösen Platins ist vor allem im niederfrequenten Bereich im Vergleich zum blanken Platin verringert. Die EIS-Messungen wurden in einer Natriumchloridlösung (0.85%) durchgeführt.

Es wurde ein Röntgen-Diffraktogramm angefertigt, welches in Abbildung 72 gezeigt ist. Neben dem der Probe ist auch das des dichten Platins gezeigt. Als Referenz sind die Literaturreflexe von Platin und Titan ebenfalls gezeigt. Die dichte Platinschicht besaß eine Dicke von 100 nm. Als Trägermaterial dienen Silicium-Waferstücke. Die beiden Materialien waren durch eine 50 nm Titanhaftschrift verbunden. Die Röntgenstrahlung durchdrang die Platinschicht, weshalb auch Reflexe des Titans erkennbar waren. Die jeweiligen intensivsten Reflexe des Titans und des Platins sind nahe zueinander, weshalb es zu einer Überlagerung kam. Durch das Aufbringen des porösen Platins stieg die Platinschichtdicke, daher waren die relativen Reflexintensitäten des Titans bei der Probe Pt_e-1 schwächer. Außer Platin und Titan konnten keine weiteren Phasen beobachtet werden.

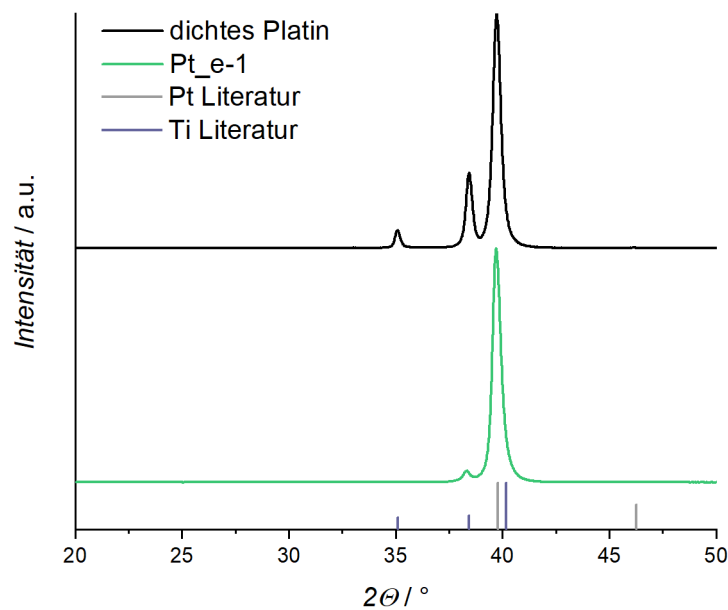


Abbildung 72: Röntgendiffraktogramm des elektrochemisch abgeschiedenen porösen Platins im Vergleich zu dem des dichten Platins. Als Referenz sind die Literaturreflexe von Platin und Titan gezeigt.^[216,217]

Anhand von REM-Aufnahmen (Abbildung 73) können die homogen verteilten Poren des Systems identifiziert werden. Die Poren sollten dabei die Größe der verwendeten Templatpartikel (vgl. TEM Aufnahmen S.77) widerspiegeln. Eine Auswertung der Größe ist dabei jedoch nur wenig sinnvoll, da es ausgesprochen unwahrscheinlich ist, dass die oberste NPs-Schicht genau zur Hälfte mit Platin umwachsen wurde. Bei einer 1 000-fachen Vergrößerung der Aufnahmen (Anhang S. 165) wird deutlich, dass es in der Templatstruktur Risse gegeben hat, welche mit dichtem Platin aufgefüllt wurden.

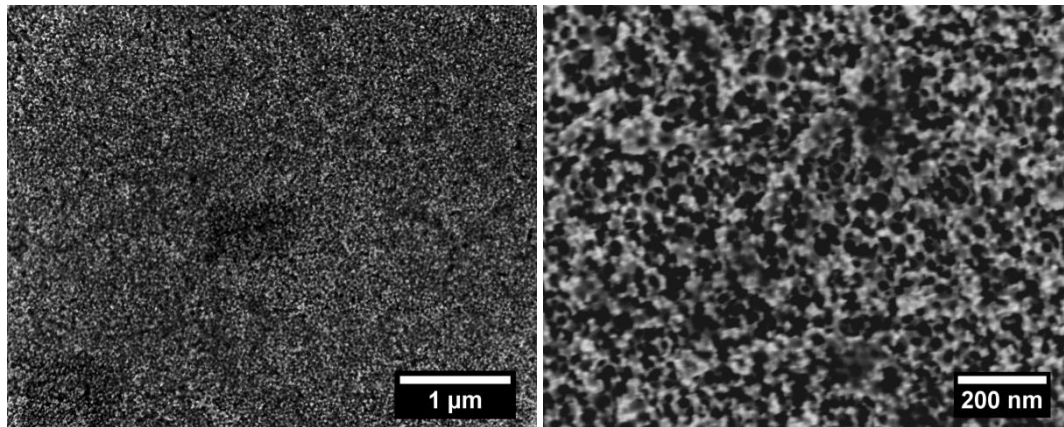


Abbildung 73: REM-Aufnahmen in der Aufsicht der Probe Pt_e-1. Die hellen Bereiche werden durch das Platin erzeugt und die dunklen Bereiche durch die Poren.

Anhand von Kontaktwinkelmessungen (Abbildung 74) war erkennbar, dass die Templatbeschichtung (links) sehr hydrophil ist. Der Wassertropfen breitet sich über die gesamte, beschichtete Fläche aus. Ein Winkel konnte daher nicht bestimmt werden. Im Anschluss an die Platindeposition und nach der Extraktion (rechts) ist die Oberfläche hydrophob. Dies ist auf die poröse Metallstruktur zurückzuführen. Die Poren enthalten Luft, der Wassertropfen selber tritt nur mit den äußeren Kanten des Materials in Kontakt. Es ergab sich ein Kontaktwinkel von $110 \pm 12^\circ$. Mittig ist die KW-Messung an dem porösen Platin gezeigt, das noch das Templat in seinen Poren beinhaltet. Es wurde ein Kontaktwinkel von $54 \pm 6^\circ$ gemessen. Das Material ist weniger hydrophil als das Templat und hydrophiler als das reine poröse Platin, somit positioniert es sich bezüglich der Hydrophilität zwischen denen seiner beiden Bestandteile.

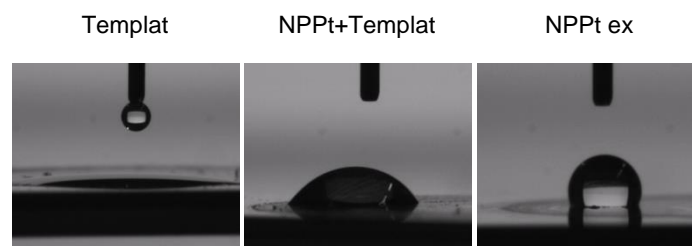


Abbildung 74: Kontaktwinkelmessungen an der Probe Pt_e-1. Links: Auf der Templatstruktur. Mittig: Nach der Pt-Deposition, vor der Extraktion. Rechts: Nach der Extraktion. Das reine Templat ist sehr hydrophil, der Tropfen breitet sich über die komplette beschichtete Fläche aus. Ein Kontaktwinkel kann daher nicht bestimmt werden. Für die Kombination aus Templat und NPpt beträgt der KW $54 \pm 6^\circ$ und für das NPpt $110 \pm 12^\circ$.

Um die Porosität weiterführend zu charakterisieren wurden Krypton-Physisorptionsmessungen durchgeführt. Um diese anzufertigen wurden 28 Proben mit einer gesamten beschichteten Oberfläche von 22 cm^2 vermessen. Die Isotherme, die sich aus der Messung ergibt ist in Abbildung 75 dargestellt. Es wurde eine BET Oberfläche von $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ berechnet, was für ein poröses System spricht. Da jedoch das adsorbierte Krypton-Volumen gering ist, ist eine genaue BET-Auswertung nur bedingt möglich.

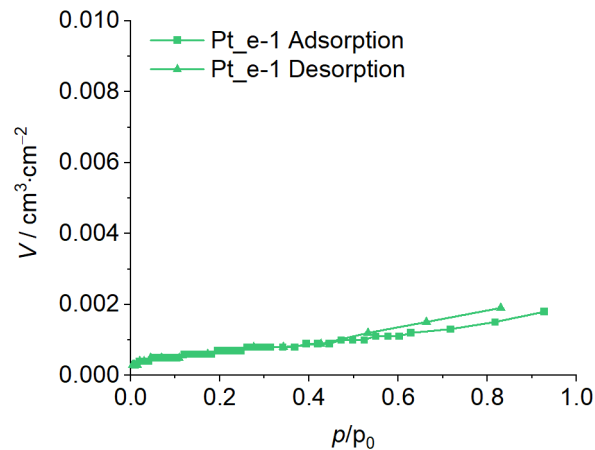


Abbildung 75: Krypton-Physisorptionsmessung der Probe Pt_e-1. Es sind sowohl der Adsorptions- (■), als auch der Desorptionszweig (▲) gezeigt.

Anhand der durchgeführten Messungen wurde ein totales Porenvolumen von $2.56 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ ermittelt.

Zusammenfassung

Unter der Verwendung von Polystyrol-Nanopartikeln als Templat war es möglich ein poröses System zu synthetisieren. Die Beschichtungen zeigten die erwartete schwarze Färbung und darüber hinaus verbesserte elektrochemische Eigenschaften, die auf ein poröses System schließen ließen. Die Poren waren anhand von REM-Aufnahmen auszumachen. Das NPPT besaß einen großen Kontaktwinkel der ebenfalls auf eine poröse Struktur hindeutet. Die BET-Oberfläche bewegten sich in einer ähnlichen Dimension wie die ermittelte elektrochemisch aktive Oberfläche, welche im zu erwartenden Bereich für poröse Edelmetallstrukturen lag.

5.2.3 CSNPs_d als Templat

In diesem Unterkapitel werden die Platinbeschichtungen beschrieben, für deren Synthese die CSNPs_d als Templat verwendet wurden. Dabei werden verschiedene Proben behandelt, für die in Tabelle 6 eine Übersicht gezeigt ist. Im ersten Teil wird dabei auf die Platinsysteme Pt_d-1 und Pt_d-3 eingegangen, für deren Synthese die CSNPs_d-1 verwendet wurden. Im zweiten Teil folgen die Systeme Pt_d-2 und Pt_d-4, die mithilfe der CSNPs_d-2 aufgebaut wurden. Die Systeme Pt_d-1 und Pt_d-2 werden miteinander und mit Pt_e-1 im Abschnitt 5.2.4 in den Zusammenhang gesetzt.

Tabelle 6: Platinproben Pt_d und die Templatpartikel, welche für die Synthese verwendet wurden

Probenbezeichnung	Templatpartikel
Pt_d-1	CSNPs_d-1 f.d.
Pt_d-2	CSNPs_d-2 f.d.
Pt_d-3	CSNPs_d-1 a.s.
Pt_d-4	CSNPs_d-2 a.s.

Verwendung von CSNPs_d-1 als Templat

In diesem Teil werden die Systeme behandelt, für deren Aufbau die Templatpartikel CSNPs_d-1 verwendet wurden. Es werden sowohl die Systeme betrachtet, für deren Synthese die gefriergetrockneten Templatpartikel (engl.: *freeze dried*; f.d.) verwendet wurden, als auch die für deren Aufbau die Templatpartikel im direkten Anschluss an ihre Synthese (engl.: *as synthesized*; a.s.) verwendet wurden. Beide Systeme wurden dabei über IR-Spektroskopie und bezüglich ihrer elektrochemische Eigenschaften charakterisiert. Das Pt_d-1-System wurde darüber hinaus auch über Kontaktwinkel- und Physisorptionsmessungen untersucht.

In Abbildung 76 sind fotografische Aufnahmen der Templat und der Platinstrukturen gezeigt. Die Proben der Templatstruktur wurden dabei so fotografiert, dass die Platinoberfläche eine schwarze Reflektion zeigte. Somit ist das weiße Templat deutlicher zu erkennen. Das Templat wies konzentrische Trocknungsringe auf. Diese können durch Erschütterungen oder Variationen in der Raumtemperatur oder Luftfeuchtigkeit entstehen. Diese Trocknungsringe ließen sich auch in der Platinstruktur in schwacher Ausprägung wiederfinden. Ansonsten waren die abgeschiedenen Platinstrukturen homogene, schwarze Beschichtungen. Die schwarze Färbung ist dabei typisch für poröse Platinsysteme. Stellenweise traten makroskopische Defekte, wie bei der Platinstruktur des Pt_d-3-Systems. Diese traten jedoch nur vereinzelt und unabhängig vom System auf.

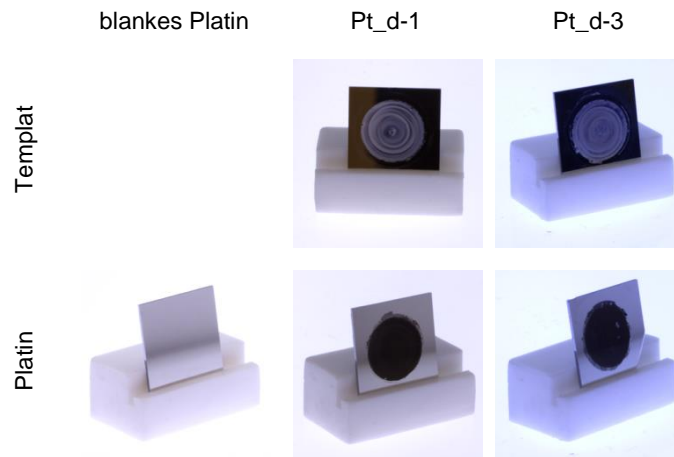


Abbildung 76: Fotografische Aufnahmen der Templat- und Platinbeschichtungen der Proben Pt_d-1 und Pt_d-3. Als Referenz ist außerdem ein Foto des blanken Platins gezeigt. Die Templatbeschichtungen zeigten konzentrische Trocknungsringe. Diese waren in schwacher Ausprägung auch in den Platinbeschichtungen wieder zu erkennen. Die Pt-Beschichtungen zeigten eine schwarze Färbung, was auf poröses Platin hindeutet. Ansonsten sind die Beschichtungen makroskopisch homogen und wiesen nur selten makroskopisch erkennbaren Defekte auf (wie z.B. bei Pt_d-3).

Zur weiterführenden Charakterisierung wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Proben untersucht. In Abbildung 77 sind die Cyclovoltogramme der Proben Pt_d-1 und Pt_d-3 gezeigt. Beide Proben zeigten deutlich höhere Stromstärken als es bei dem dichten Platin der Fall war. Dies war für ein poröses System zu erwarten. Die Probe Pt_d-3 zeigte darüber hinaus größere Stromstärken als Pt_d-1. Die elektrochemisch aktiven Oberflächen der beiden Proben betrug $59 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (Pt_d-1) und $76 \pm 8 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (Pt_d-3). Der Unterschied der EASAs der beiden Platinproben liegt an dem verwendeten Templat. Für Pt_d-1 wurden die gefriergetrockneten CSNPs_d-1 f.d. und für Pt_d-3 die CSNPs_d-1 a.s. direkt im Anschluss an ihre Synthese verwendet (S. 84). Wie bei der Charakterisierung dieser Nanopartikel festgestellt wurde, kommt es im Rahmen der Gefriertrocknung zur Teilaggregation der Templatpartikel. Es ist vorstellbar, dass die gefriergetrockneten Templatpartikel, bedingt durch die etwas größeren Partikel, als Templatstruktur weniger Hohlräume aufwiesen und dadurch die spezifische Oberfläche des abgeschiedenen Platins (und damit auch die elektrochemisch aktive Oberfläche) geringer ausfiel.

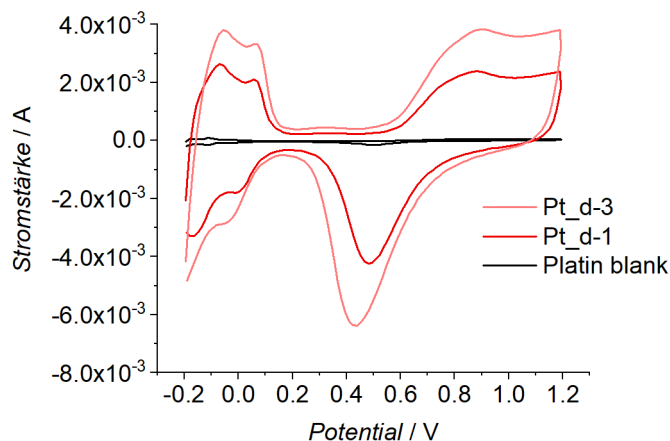


Abbildung 77: Cyclovoltogramme der Proben Pt_d-1 und Pt_d-3. Es ist jeweils der fünfte Zyklus abgebildet. Gemessen wurde in 0.5 M Schwefelsäure. Die beiden porösen Systeme zeigen deutlich höhere Stromstärken als das dichte Platin. Pt_d-1 besitzt eine EASA von $59 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ und Pt_d-3 von $76 \pm 8 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$.

In Abbildung 78 sind die Beträge der Impedanz der Proben Pt_d-1 und Pt_d-3, sowie des dichten Platins gegen die Frequenz aufgetragen. Es wird deutlich, dass die porösen Systeme insbesondere im niederfrequenten Bereich geringere Impedanzbeträge aufwiesen. Dies ließ sich auf die vergrößerte Oberfläche zurückführen. Interessanterweise ist der Betrag der Impedanz der Probe Pt_d-3 (die eine höhere EASA aufweist) im Bereich 0.2 Hz bis etwa 400 Hz größer als der von Pt_d-1. Dies kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass das Platin durch die etwas unterschiedlichen Templatpartikel eine leicht andere Strukturierung besaß. Möglicherweise kam es in der Templatstruktur zu einer anderen Verknüpfung der Templatpartikel und es entstanden tendenziell kleinere Poren. In diesen Poren blieben ggf. Polymerrückstände zurück, deren Einfluss sich beim Messen der Impedanz bemerkbar machte.

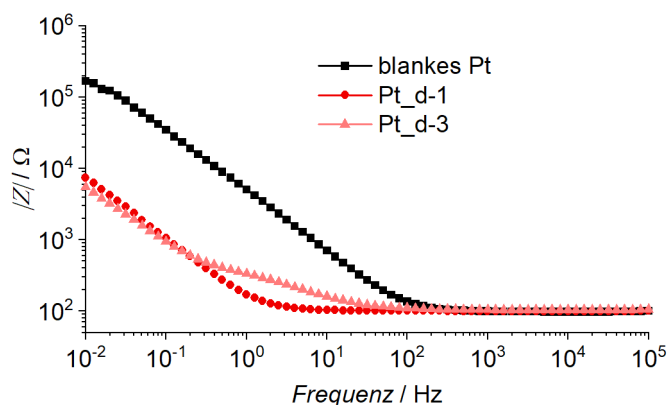


Abbildung 78: Auftragung des Betrags der Impedanz gegen die Frequenz der Proben Pt_d-1 und Pt_d-3. Die EIS-Messungen wurden in Natriumchloridlösung (0.85%) durchgeführt. Die beiden porösen Proben zeigen gegenüber dichtem Platin einen geringeren Impedanzbetrag im niederfrequenten Bereich.

Wurde die Impedanzmessung nach der Cyclovoltammetrie wiederholt, dann ergab sich der in Abbildung 79 dargestellte Kurvenverlauf. Die zuvor erkennbare Erhöhung des Impedanzbetrags der Probe Pt_d-3 war nicht mehr zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Ursache tatsächlich auf Oberflächenverunreinigungen zurückzuführen war. Diese wurden

durch die Cyclovoltammetrie entfernt. Interessanterweise war dieses Verhalten bei der Probe Pt_d-1 nicht zu beobachten, obwohl die Proben gemeinsam extrahiert wurden. Womöglich unterschieden sich die Proben im Aufbau ihres Porensystems, was zur Folge hatte, dass die Verunreinigungen in der Probe Pt_d-3 nach der Extraktion zurückblieben.

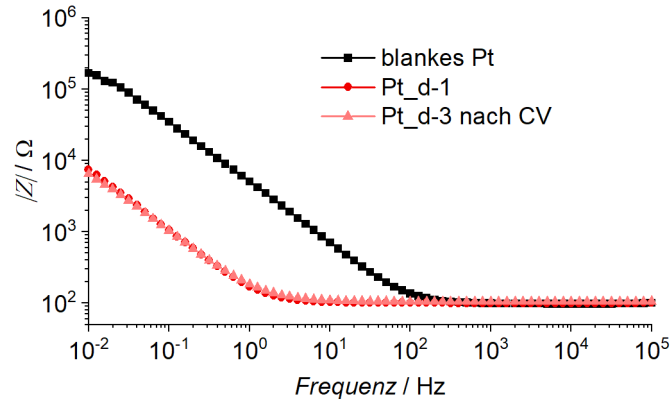


Abbildung 79: Auftragung des Betrags der Impedanz gegen die Frequenz. Die EIS-Messungen wurden in Natriumchloridlösung (0.85%) durchgeführt. Die EIS-Messung der Probe Pt_d-3 wurde im Anschluss an eine CV durchgeführt. Dies hat zu einem Angleichen der Probe Pt_d-3 an die Probe Pt_d-1 geführt.

In Abbildung 80 sind die Röntgendiffraktogramme des dichten Platins und der Probe Pt_d-1, sowie die Literaturreflexe von Platin und Titan gezeigt. Die beschichteten Substrate bestehen aus Silicium Wafer-Stücken, die mit 50 nm Titan als Haftvermittler und 100 nm Platin beschichtet waren. Im Falle des dichten Platins durchdrang die Röntgenstrahlen die Platinschicht, weshalb die Titanreflexe deutlich ausgeprägt sind. Der intensivste Titan- und Platinreflex überlagern einander. Im Falle der Probe Pt_d-1 war die Platinbeschichtung durch das zusätzlich elektrochemisch abgeschiedene Platin dicker. Aufgrund dessen nahmen die relativen Intensitäten der Reflexe des Titans ab. Neben dem Titan und dem Platin konnten über die Röntgen-Diffraktometrie keine weiteren Phasen beobachtet werden.

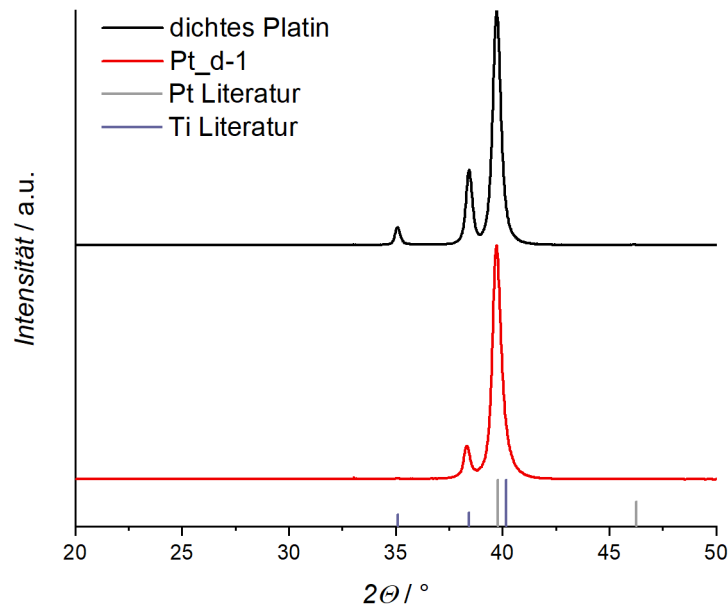


Abbildung 80: Röntgendiffraktogramm des elektrochemisch abgeschiedenen porösen Platins im Vergleich zu dem des dichten Platins. Als Referenz sind die Literaturreflexe von Platin und Titan gezeigt.^[216,217]

Die Proben wurden, bevor sie mithilfe von IR-Spektroskopie untersucht wurden, im Ultraschallbad gereinigt um NPSNPs zu entfernen die sich lediglich auf der Oberfläche befanden und nicht ins Platinsystem eingebettet wurden. Die IR-Spektren der Proben Pt_d-1 und Pt_d-3 sind in Abbildung 81 gezeigt. Dabei ist die asymmetrische Si–O–Si Streckschwingung durch einen Pfeil markiert. Sie deutet auf das Vorhandensein von NPSNPs im porösen System hin. Es ist erkennbar, dass die Messung ein starkes Grundrauschen aufwies. Dies ist auf die geringe Intensität des Messsignals zurückzuführen. Die Beschichtungen wurden mittels IR-ATR überprüft. Nur ein geringes Probenvolumen stand der Messung zur Verfügung. Dabei wurde der IR Strahl durch die poröse Probe zwar gestreut, aber eine Absorption fand nur durch die NPSNPs im Platin statt. Weiterhin wurden im IR Spektrum keine Alkylschwingungen beobachtet. Da in Abschnitt 5.1.5 jedoch bereits erläutert wurde, dass die Extraktion der CSNPs nicht vollständig abläuft, ist davon auszugehen, dass dies bei dem porösen Platin ebenfalls der Fall ist. Die Schwingungen bei 2360 cm^{-1} und 2340 cm^{-1} sind auf Kohlenstoffdioxid zurückzuführen.

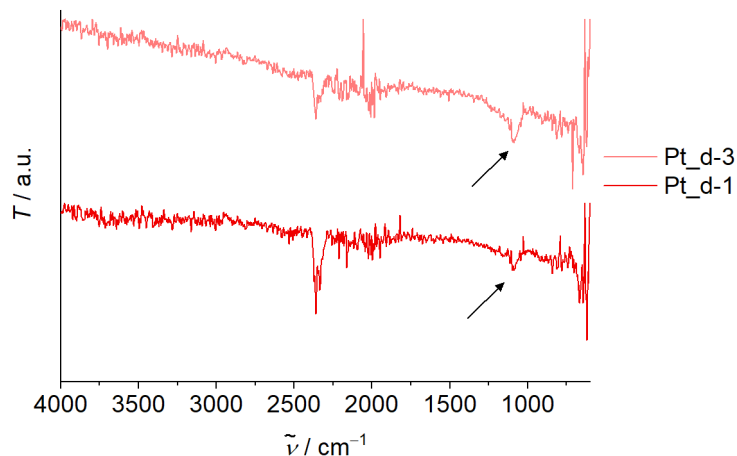


Abbildung 81: IR-Spektren der Proben Pt_d-1 und Pt_d-3. Die Proben wurden vor dem Messen im Ultraschallbad gereinigt, um NPSNPs zu entfernen, die sich nur auf der Probenoberfläche befinden. Durch Pfeile sind die asymmetrischen Si–O–Si Streckschwingungen markiert.

Anhand der elektrochemischen Messungen und der IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass das Gefriertrocknen der Templatpartikel zwar eine Verringerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche des porösen Platins nach sich zieht, der Aufbau des porösen Systems jedoch gleichermaßen möglich scheint. Der Betrag der Impedanz ist herabgesetzt, das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit der NPSNPs und auch das makroskopische Erscheinungsbild spricht für poröses Platin. Die gefriergetrockneten CSNPs bieten den Vorteil, dass sie Lagerungsstabil sind. Dies ist im Anhang (S. 164) exemplarisch an TEM-Bildern gezeigt. Die frisch synthetisierten NPs degradieren in Dispersion mit der Zeit und müssten daher vor jedem Templataufbau neu synthetisiert werden. Dadurch kann unter anderem keine exakte Übereinstimmung der Templatpartikel miteinander gewährleistet werden. Aus diesem Grund wurden die gefriergetrockneten NPs ausgewählt um Proben für die weiterführende Charakterisierung, Freisetzungen und Zellkulturen zu synthetisieren.

In Abbildung 82 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe Pt_d-1 gezeigt. Die Aufnahmen wurden bei 25 000-facher Vergrößerung (links) und 100 000-facher Vergrößerung (rechts) in Aufsicht auf die Probe aufgenommen. Auf der linken Aufnahme sind sowohl Poren (grüner Pfeil) als auch NPSNPs (gelber Pfeil) erkennbar. Es sind sehr viele ungleichmäßig angeordnete Silica-Partikel vorhanden. Zwischen den Silica-NPs befindet sich ein weiteres Material, welches exemplarisch durch einen roten Pfeil markiert ist. Dabei handelte es sich wahrscheinlich um poröses Platin. Die räumliche Nähe der NPSNPs zueinander, war der in dem verwendeten Templat (Abbildung 55 Seite 89) ähnlich. Die Porengröße ähnelte der Größe der Polystyrolsphären des Templates und die erkennbaren Platinstrukturen lieferten ein gutes Abbild der Hohlräume im Templatsystem. Die rechte Aufnahme zeigt, dass die Probe über mehrere Mikrometer hinweg homogen war. Auf Aufnahmen mit geringerer Vergrößerung (siehe Anhang S.164) ist erkennbar, dass es Bereiche

gab, in denen dichtes Platin abgeschieden wurde. Dabei handelt es sich um die Bereiche in denen während der Trocknung der Templatstruktur Risse auftraten.

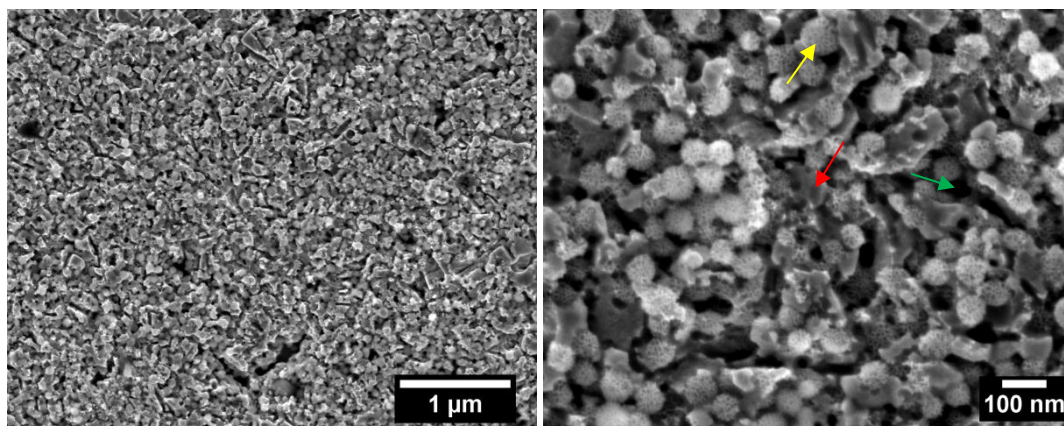


Abbildung 82: REM-Aufnahmen der Probe Pt_d-1 in Aufsicht. In 25 000 (links) und 100 000-facher (rechts) Vergrößerung. Durch den gelben Pfeil ist exemplarisch ein NPSNP, durch den grünen Pfeil eine Pore und durch den roten Pfeil Platin gekennzeichnet.

Wie bereits in Abschnitt 5.1.5 gezeigt wurde wiesen die verwendeten Templatpartikel ein hohes Zeta-Potential auf, was unter anderem auch auf das der Dispersion zugesetzte CTAB zurückzuführen war. Aufgrund dessen ist es nicht verwunderlich, dass die Templatstruktur einen kleinen Kontaktwinkel von $21 \pm 4^\circ$ aufwies. Somit war sie hydrophil. Es sollte daher auch für den Elektrolyten kein Problem darstellen, das Templat während der Elektrolyse zu durchdringen. Nach der Platinabscheidung und der Extraktion wies die Beschichtung einen Kontaktwinkel von $79 \pm 6^\circ$ auf. Damit war sie, trotz der hohen Anzahl hydrophiler NPSNPs, nur schwach hydrophil. Dies lässt sich auf das poröse Platin zurückführen und die Luftblasen, die in der porösen Struktur eingeschlossen wurden, wenn die Oberfläche in Kontakt mit einem Wassertropfen tritt. Vor der Extraktion wies die Struktur einen Kontaktwinkel von $40 \pm 2^\circ$ auf, dieser ergab sich aus den gemeinsamen Eigenschaften der Templatstruktur und des porösen Platins zusammen und bewegte sich dementsprechend auch in der Mitte der Kontaktwinkel der beiden. Die Kontaktwinkelmessungen sind in Abbildung 83 dargestellt.

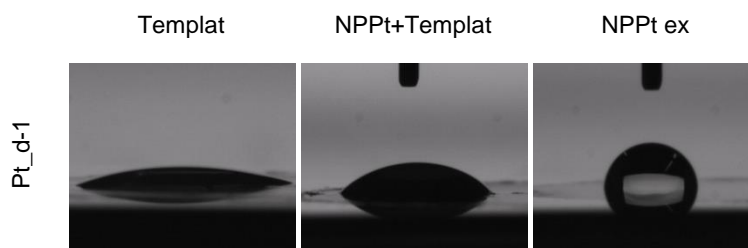


Abbildung 83: Exemplarische Aufnahmen der Kontaktwinkelmessungen der Templatstruktur (links) des nanoporösen Platins (rechts) und des Platins, welches noch das Templat beinhaltet (mittig) der Probenspezies Pt_d-1. Die Kontaktwinkel für Pt_d-1 lauten: $21 \pm 4^\circ$ (Templat), $40 \pm 2^\circ$ (NPPt+Templat) und $79 \pm 6^\circ$ (Pt).

In Abbildung 84 ist die Krypton-Physisorptionsisotherme der Probe Pt_d-1 gezeigt. Um diese aufzunehmen wurden 28 Proben mit einer gesamten beschichteten Oberfläche von 22 cm^2 vermessen. Mittels der gezeigten Isotherme wurde eine BET-Oberfläche von $110 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$

ermittelt. Diese liegt deutlich über der elektrochemisch aktiven Oberfläche mit $59 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$. Dies ist auf den Beitrag durch die NPSNPs zurückzuführen. Das totale Porenvolumen betrug $9.78 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$.

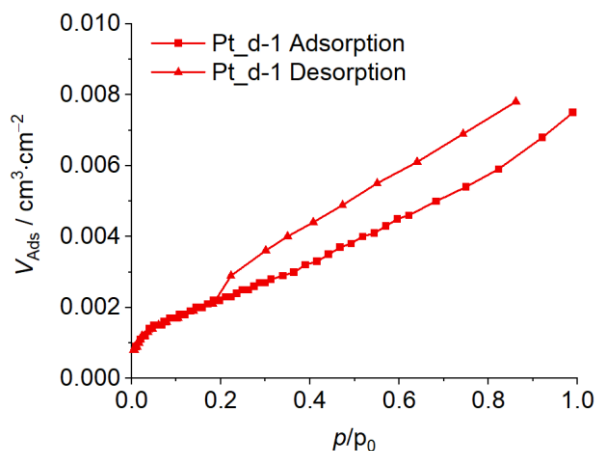


Abbildung 84: Krypton-Physisorptionsisothermen der Probe Pt_d-1. Es sind sowohl der Adsorptions- (■), als auch der Desorptionszweig (▲) gezeigt.

Verwendung von CSNPs_d-2 als Templat

In Abbildung 85 sind die fotografischen Aufnahmen der Templat- und der Platinbeschichtungen der Proben Pt_d-2 und Pt_d-4 gezeigt. Zum Vergleich ist ebenfalls eine Aufnahme des dichten Platins gezeigt. Die Templatbeschichtungen zeigten konzentrische Ringe. Während des Trocknens nimmt das Volumen der Dispersion zunächst ab, bis sich ein dünner Dispersionsfilm auf der Substratoberfläche bildet. Ab einem gewissen Zeitpunkt berührt der sich ausbildende Meniskus die Substratoberfläche. Dies ist zuerst in der Mitte der Fall. Von dort ausgehend wandert der Meniskus durch weiteres Verdampfen des Lösungsmittels von innen nach außen. Änderungen in der Verdampfungsgeschwindigkeit (z.B. durch Änderung der Temperatur oder Luftfeuchtigkeit) oder Erschütterungen können dabei diese Bewegung beeinflussen und die erkennbaren Trocknungsringe verursachen. Diese Ringe waren in abgeschwächter Form auch noch nach der Platindeposition erkennbar. Die Platinbeschichtung wies nach ihrer Abscheidung eine tiefschwarze Färbung auf. Dies deutet bereits auf ein poröses System hin. Ansonsten sind die Platinfilme sehr homogen. Gelegentlich waren makroskopische Defekte erkennbar. Dies ist jedoch nur selten und dazu unabhängig von dem Templatmaterial der Fall.

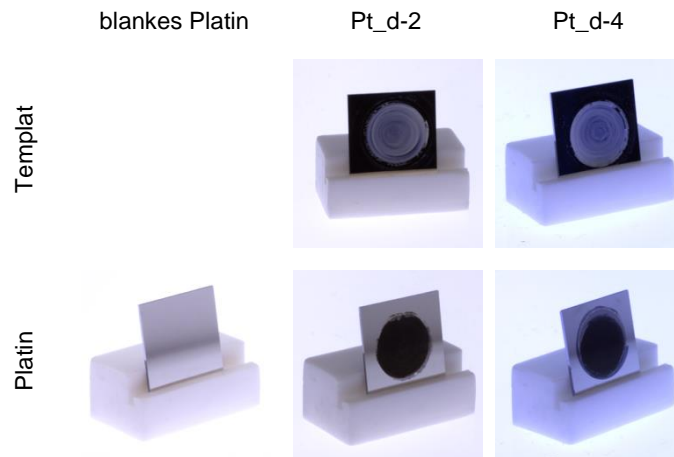


Abbildung 85: Fotografische Aufnahmen der Templat- und Platinbeschichtungen der Proben Pt_d-2 und Pt_d-4. Als Referenz ist außerdem ein Foto des blanken Platins gezeigt. Die Templatbeschichtungen zeigen konzentrische Trocknungsringe. Diese sind in schwacher Ausprägung auch in den Platinbeschichtungen wieder zu erkennen. Die Pt-Beschichtungen zeigen eine schwarze Färbung, was auf poröses Platin hindeutet. Ansonsten sind die Beschichtungen makroskopisch homogen und weisen nur selten erkennbare Defekte auf (wie z.B. bei Pt_d-3).

In Abbildung 86 sind die Cyclovoltogramme der Proben Pt_d-2 und Pt_d-4 gezeigt. Mit den stark erhöhten Stromstärkebeträgen, zeigten Pt_d-2 und Pt_d-4 das Verhalten eines porösen Materials. Es ließen sich EASAs von $56 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (Pt_d-2) und von $58 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (Pt_d-4) errechnen. Die elektrochemisch aktiven Oberflächen sind sich im Rahmen der Abweichung sehr ähnlich.

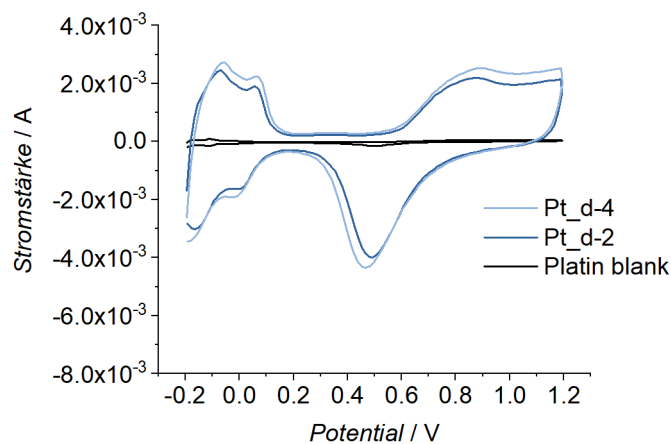


Abbildung 86: Cyclovoltogramme der Proben Pt_d-2 und Pt_d-4. Es ist jeweils der fünfte Zyklus abgebildet. Gemessen wurde in 0.5 M Schwefelsäure. Die beiden porösen Systeme zeigen deutlich höhere Stromstärken als das dichte Platin. Pt_d-2 besitzt eine EASA von $56 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ und Pt_d-4 von $58 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$.

Die beiden porösen Systeme zeigten einen verringerten Verlauf des Impedanzbetrages gegenüber dem blanken Platin. Die Probe Pt_d-4 hat beginnend bei etwa 400 Hz und fortlaufend zu geringeren Frequenzen einen höheren Verlauf als die Probe Pt_d-2 gezeigt. Im Rahmen der CV-Messungen konnte kein Unterschied der Proben, wie in der Impedanzmessung beobachtet, nachgewiesen werden. Möglicherweise unterscheidet sich die poröse Struktur der beiden Systeme dahingehend, dass das nicht gefriergetrocknete Templat noch Monomer-Rückstände im Polystyrol aufwies, die als Weichmacher wirkten und eine höhere Beweglichkeit der Polymerketten zur Folge hatten. Somit konnte es im Rahmen des

Eintrocknens zur Koaleszenz der Partikel kommen, wodurch ein anderes System entstand. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass das Templat aus diesem System weniger gut durch die Extraktion entfernt werden konnte.

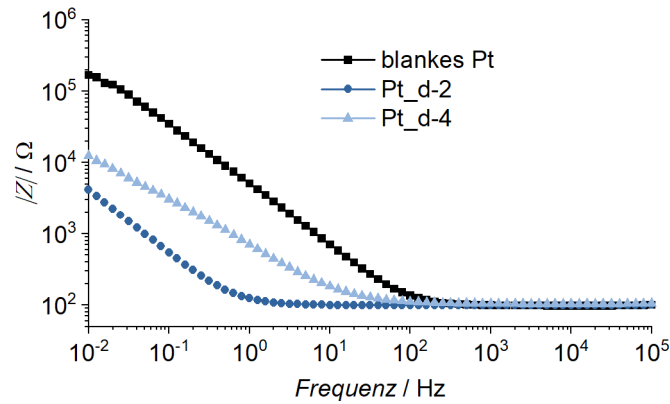


Abbildung 87: Auftragung des Betrags der Impedanz gegen die Frequenz. Die EIS-Messungen wurden in Natriumchloridlösung (0.85%) durchgeführt. Die beiden porösen Proben zeigen einen geringeren Impedanzbetrag im niederfrequenten Bereich gegenüber dem dichten Platin.

Wurde das Pt_d-4 System mittels EIS im Anschluss an die CV untersucht, dann war eine Verringerung des Impedanzbetrages erkennbar. Der Kurvenverlauf näherte sich dem der Probe Pt_d-2 an, wobei er jedoch weiterhin größere Werte annahm (Abbildung 90). Dies deutet darauf hin, dass auf der Platinoberfläche Verunreinigungen, z.B. Polymerrückstände vorlagen, die durch die CV entfernt wurden. Die erkennbaren frequenzabhängigen Anstiege des Impedanzbetrages sind auf die Kondensatoreigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht zurückzuführen. Da der Verlauf parallel, der Beginn des Anstiegs jedoch zu kleineren Frequenzen verschoben ist. Der Anstiegsbeginn ist dabei unter anderem abhängig von der Kapazität: Mit steigender Oberfläche nimmt auch die Kapazität zu. Dennoch können auch weitere Faktoren wie Ionen-Konzentrationen, Verunreinigungen, Oxidschichten oder die Adsorption von Molekülen eine Rolle spielen. Die CV-Messungen deuten auf ähnliche aktive Oberflächen hin, liefern jedoch keine Aussage bezüglich des Aufbaus oder der Ausdehnung des Porensystems. So könnte zum Beispiel der Kontakt des Platins und der NPSNPs einen Einfluss auf die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht nehmen. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass die spezifische Oberfläche der Probe Pt_d-4 geringer ist als die der Probe Pt_d-2, jedoch elektrochemisch aktiver bezüglich der Reduktion von Hydroniumionen. Dies kann unter anderem von den präsentierten Kristallitflächen abhängen. Diese Aspekte wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterführend untersucht.

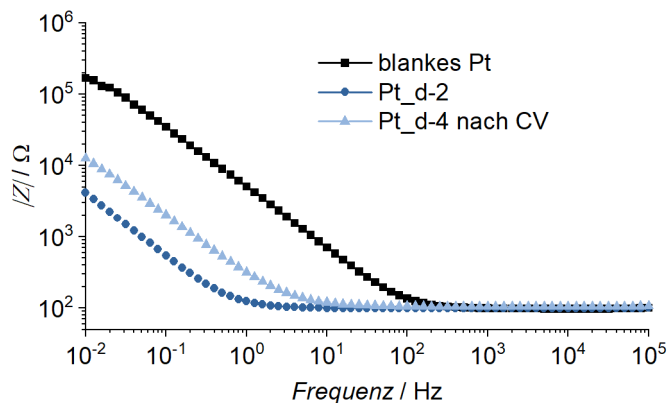


Abbildung 88: Auftragung des Betrags der Impedanz gegen die Frequenz. Die EIS-Messungen wurden in Natriumchloridlösung (0.85%) durchgeführt. Die EIS-Messung der Probe Pt_d-4 wurde im Anschluss an eine CV durchgeführt. Dies hat zu einem Angleichen der Probe Pt_d-4 an die Probe Pt_d-2 geführt, jedoch weist Pt_d-2 weiterhin geringere Impedanzbeträge auf.

In Abbildung 89 sind, im Vergleich zu den Literaturreflexen von Platin und Titan, die Röntgendiffraktogramme des dichten Platins und der Probe Pt_d-2 gezeigt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Substraten handelte es sich um Silicium Wafer, die für eine bessere Anhaftung der 100 nm Platinschicht zuvor mit 50 nm Titan beschichtet wurden. Da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung größer war als die Dicke der Platinbeschichtung, waren die Reflexe des Titans erkennbar. Die jeweilig intensivsten Reflexe des Platins und des Titans überlagern sich dabei einander. Nachdem die poröse Platinbeschichtung abgeschieden wurde, nahm die relative Intensität der Titanreflexe ab. Dies lag an der größeren Platinschichtdicke. Neben den Reflexen des Platins und des Titans konnten keine weiteren Phasen beobachtet werden.

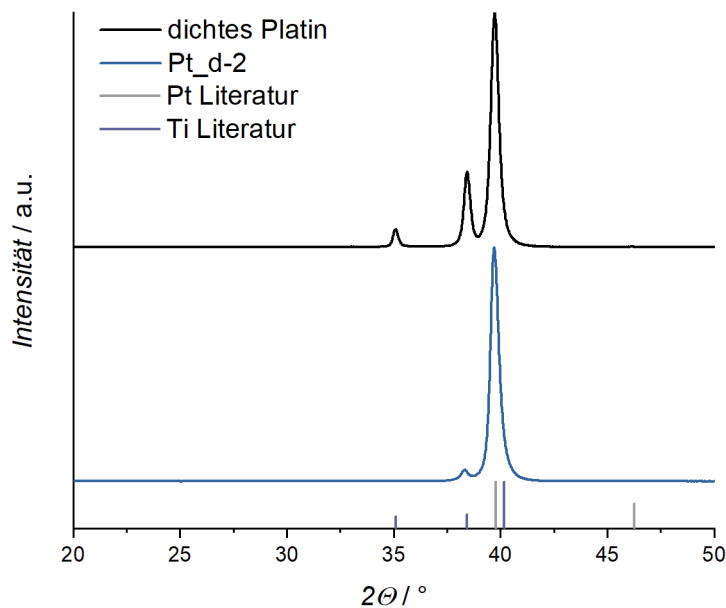


Abbildung 89: Röntgendiffraktogramm des elektrochemisch abgeschiedenen porösen Platins im Vergleich zu dem des dichten Platins. Als Referenz sind die Literaturreflexe von Platin und Titan gezeigt.^[216,217]

In den IR-Spektren (Abbildung 90) ist die Position der Schwingungsbande der asymmetrischen Si–O–Si Streckschwingung durch einen Pfeil markiert. An der markierten Stelle lässt sich ein schwach ausgeprägtes Messsignal erahnen. Dieses deutet auf die Anwesenheit von Silica im System hin. Da ein entsprechend schwaches Signal vorlag, ist das Grundrauschen verhältnismäßig stark ausgeprägt. Die Proben wurden vor der Messung im Ultraschallbad gereinigt um die, auf der Oberfläche anhaftenden, NPSNPs zu entfernen. Dementsprechend ist es nicht verwunderlich, wenn im Platinsystem nur wenige NPSNPs vorlagen und somit nur ein geringes Signal in den IR-Spektren vorlag. Weiterhin waren keine Alkyl-Schwingungsbanden erkennbar. Dennoch besteht die Möglichkeit, dass Polymerrückstände vorlagen, da, wie in Abschnitt 5.1.5 gezeigt, die Extraktion der CSNPs nicht vollständig ablief.

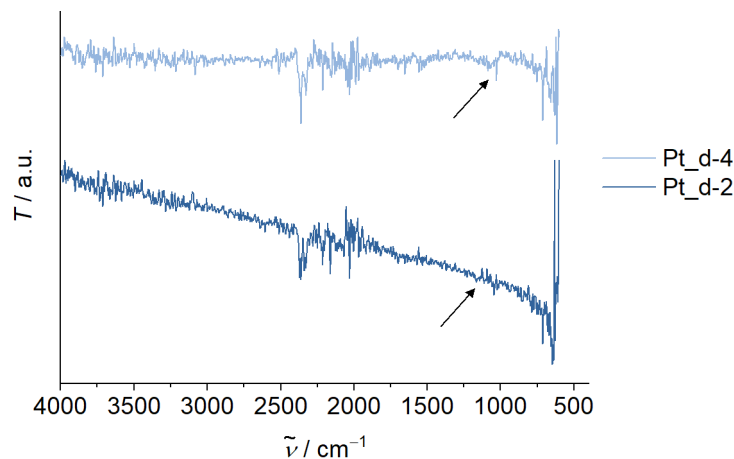


Abbildung 90: IR-Spektren der Proben Pt_d-2 und Pt_d-4. Die Proben wurden vor dem Messen im Ultraschallbad gereinigt um auf der Probenoberfläche anhaftende NPSNPs zu entfernen. Durch einen Pfeil ist die Position der asymmetrischen Si–O–Si Streckschwingung markiert.

Wie bereits für die Proben Pt_d-1 und Pt_d-3 erläutert, wiesen auch die Proben Pt_d-2 und Pt_d-4 ähnliche Eigenschaften auf. Das poröse Erscheinungsbild, sowie die elektrochemischen Messungen ließen auf ein poröses System schließen. Darüber hinaus deuten die IR-Spektren die Anwesenheit von NPSNPs an. Ein deutlicher Unterschied trat im Rahmen der Impedanzspektroskopie auf. Die Probe Pt_d-4 zeigte bei kleinen Frequenzen einen erhöhten Betrag. Die Gefriertrocknung der Templatpartikel CSNPs_d-2 hatte daher einen positiven Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der entstehenden Platinstruktur. In Dispersion treten nach einer Weile Degradationserscheinungen am Silica-Kern auf (näher beschrieben im Anhang S. 164). Aufgrund dessen wurde die Probe Pt_d-2 im Rahmen der weiterführenden Charakterisierung, sowie für die Freisetzungsversuche und die Zellkulturuntersuchungen verwendet.

Die REM-Aufnahmen der Probe Pt_d-2 sind in Abbildung 91 gezeigt. Dabei ist das Porensystem schon bei einer 25 000-fachen Vergrößerung (links) deutlich erkennbar. Bei einer 100 000-fachen Vergrößerung (rechts) sind außerdem die NPSNPs erkennbar. Einer ist

exemplarisch mit einem gelben Pfeil gekennzeichnet. Eine exemplarische Pore ist durch einen roten Pfeil und Platin durch einen grünen Pfeil markiert. Auch in diesem Fall entsprach die räumliche Nähe der NPSNPs der, die bereits in den Templatpartikeln, vorlag (Abbildung 59 Seite 92). Für die Probe Pt_d-2 wurden Templat-NPs verwendet die einen größeren Polymeranteil aufwiesen (vgl. Seite 92) als die für Pt_d-1. Dementsprechend war die Anzahl der NPSNPs geringer. Die Größe der Poren im Platin stimmten gut mit der Größe der Polystyrolsphären überein. Anhand der linken Aufnahme wird auch wieder die Homogenität über einige Mikrometer hinweg deutlich. Analog zu Pt_d-1 sind anhand von Aufnahmen mit geringerer Vergrößerung (siehe Anhang S. 165) Bereiche dichten Platins erkennbar, die auf eine Rissbildung während der Trocknung zurückzuführen sind. In den Rissen lagen während der Platindeposition keine NPs vor und somit entstand kein poröses System.

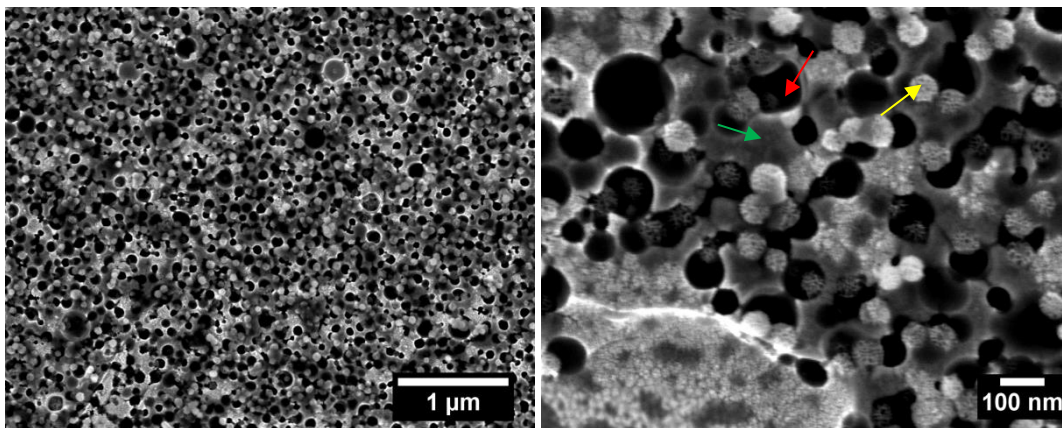


Abbildung 91: REM-Aufnahmen der Probe Pt_d-2 in Aufsicht. In 25 000 (links) und 100 000-facher (rechts) Vergrößerung. Durch den gelben Pfeil ist exemplarisch ein NPSNP, durch den grünen Pfeil eine Pore und durch den roten Pfeil Platin gekennzeichnet.

Von der Probe Pt_d-2 wurden neben den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen auch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Zu diesem Zweck wurde die Probe zwischen zwei Silicium-Wafern in ein Polymer eingebettet und auf einige hundert Nanometer Dicke abgetragen. Die Aufnahmen sind in Abbildung 92 abgebildet. Durch einen blauen Pfeil ist die Titanhaftschiicht gekennzeichnet, welche sich auf der Oberfläche des Silicium-Wafers befand und das dichte Platin anbinden sollte. Darüber folgt, gekennzeichnet durch einen schwarzen Pfeil, die Schicht aus dichtem Platin, welche sich bereits vor der elektrochemischen Deposition auf den Wafern befand. Sie wies eine Dicke von etwa 100 nm auf, was mit den Herstellerangaben übereinstimmt. Die poröse Platinbeschichtung ist durch einen roten Pfeil gekennzeichnet und wies eine Dicke von etwa 350 nm auf.

Auf dem rechten Bild lassen sich die Poren ausmachen bei welchen es sich um die dunkel gefärbten, runden Bereiche, welche exemplarisch durch einen roten Pfeil gekennzeichnet sind, handelt. Sie wurden durch die Positionen der Polystyrolsphären im Templat hervorgerufen. Außerdem gibt es Hohlräume, die eine Strukturierung aufweisen, wie exemplarisch durch den grünen Pfeil gekennzeichnet. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um die Positionen, an

denen sich die NPSNPs befanden. Bei der markierten Stelle beispielsweise handelt es sich um einen Silica-Kern, der sich mittig zwischen zwei Polystyrol-Sphären befand. Die Silica-NPs selber wurden wahrscheinlich während der Probenpräparation entfernt, da die Probe zum durchstrahlen eine Dicke aufwies, die sich in der Größenordnung der Nanopartikel bewegte.

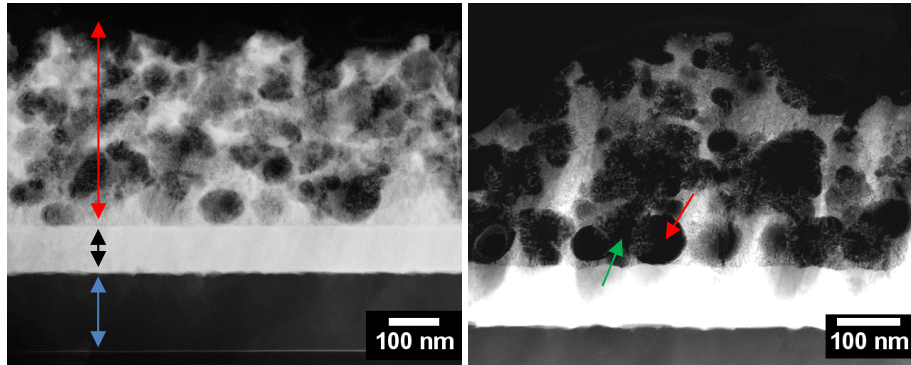


Abbildung 92: TEM-Aufnahmen der Probe Pt_d-2. Durch den blauen Pfeil ist die Titanhaftschiicht gekennzeichnet, welche Platin und Silicium-Wafer verbindet. Links: Die initiale Schicht aus dichtem Platin (100 nm) ist mit einem schwarzen Pfeil und das poröse Platin durch einen roten Pfeil gekennzeichnet. Die Schichtdicke der porösen Struktur beträgt dabei etwa 350 nm. Rechts: Der rote Pfeil kennzeichnet eine Pore, die durch das Vorhandensein einer Polystyrolsphäre erzeugt wurde und der grüne Pfeil zeigt einen Abdruck eines NPSNP. Die NPSNPs selber wurden wahrscheinlich durch den Prozess des Schleifens aus der Probe entfernt.

Weiterhin wurde die Probe Pt_d-2 über Kontaktwinkel-Messungen untersucht. Aufnahmen dieser Messungen sind in Abbildung 93 gezeigt. Der Kontaktwinkel auf der Templatstruktur war $29 \pm 4^\circ$ und war somit hydrophil. Dadurch sollte es dem polaren Elektrolyten während der Elektrolyse möglich sein die Templatstruktur vollständig zu durchdringen. Nach der Deposition des Templates und der Extraktion nahm der KW einen Wert von $98 \pm 4^\circ$ an. Damit war die Platinstruktur schwach hydrophob. Es lagen nur wenige hydrophile Nanopartikel an der Oberfläche vor und das dominierende poröse Platin erzeugte das hydrophobe Verhalten. Der Kontaktwinkel der NPPT-Struktur, welche noch das Polymer beinhaltete, war geringer als jener der Platin-Struktur und höher als der des reinen Templates. Er ergab sich aus dem Zusammenspiel der Eigenschaften der beiden Materialien, aus denen die Probe aufgebaut war.

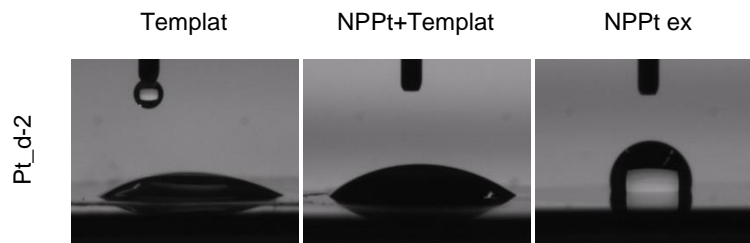


Abbildung 93: Exemplarische Aufnahmen der Kontaktwinkelmessungen der Probe Pt_d-2. Es wurden die Templatstruktur (links), das nanoporöse Platin (rechts) und die Platinstruktur, aus welcher das Templat noch nicht entfernt wurde (Mitte) untersucht. Es wurden folgende Kontaktwinkel gemessen: $29 \pm 4^\circ$ (Templat), $36 \pm 2^\circ$ (NPPT+Templat) und $98 \pm 4^\circ$ (Pt).

In Abbildung 94 ist die Krypton-Physisorptionsisotherme der Probe Pt_d-2 gezeigt. Mithilfe der Isotherme wurde eine BET-Oberfläche von $70 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ ermittelt. Dieser Wert ist höher als die elektrochemisch aktive Oberfläche von $56 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$. Dies ist in der Anwesenheit

der NPSNPs begründet, die zwar zur BET-Oberfläche, aber nicht zur EASA beitragen. Es konnte außerdem ein totales Porenvolumen von von $6.40 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ berechnet werden.

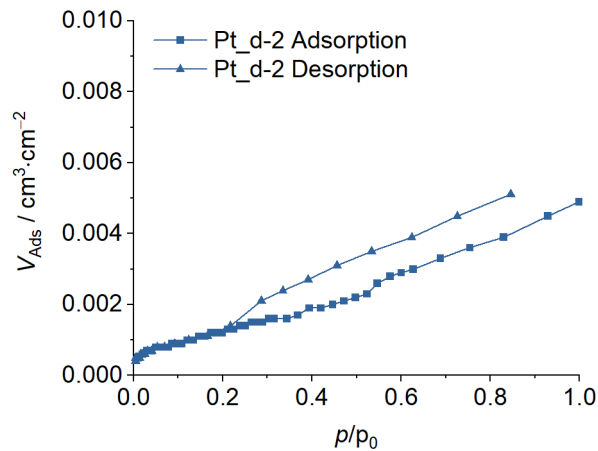


Abbildung 94: Krypton-Physisorptionsisothermen der Probe Pt_d-2. Es sind sowohl der Adsorptions- (■), als auch der Desorptionszweig (▲) gezeigt.

Zusammenfassung

In diesem Unterkapitel wurde die Synthese von zwei unterschiedlichen Platinsystemen ausgewertet. Es wurden die in Abschnitt 5.1.5 charakterisierten Templatpartikel verwendet (gefriergetrocknet und frisch synthetisiert). In allen Fällen zeigten die Beschichtungen die charakteristische schwarze Färbung porösen Platins. Auch die elektrochemischen Eigenschaften waren verbessert, was auf poröse Systeme schließen ließ. Die Beschichtungen, die mit den frisch synthetisierten Partikeln aufgebaut wurden, wiesen dabei einerseits höhere elektrochemisch aktive Oberflächen, andererseits aber (stellenweise) erhöhte Impedanzbeiträge auf. Dieses konträre Verhalten war zum Teil in der Anwesenheit von Oberflächenverunreinigungen begründet. Insbesondere bei der Probe Pt_d-4 spielte aber noch ein weiterer Effekt eine Rolle, der im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend identifiziert werden konnte. Die frisch synthetisierten Nanopartikel mussten direkt nach ihrer Synthese als Templatmaterial aufgebracht werden und für jeden Ansatz neu synthetisiert werden, was einen hohen Probendurchsatz erschwerte und außerdem eine gewisse Schwankung in den Eigenschaften von Ansatz zu Ansatz nach sich zog. Mittels der gefriergetrockneten Templatpartikel war es möglich die Partikel zu lagern und verschiedene Ansätze zu vereinen, weshalb die entstehenden Platinbeschichtungen eine höhere Reproduzierbarkeit besaßen. Aus diesem Grund wurden die entsprechenden Platinproben (Pt_d-1 und -2) näher charakterisiert und auch für die Zellkulturtests und Freisetzungsversuche, welche in folgenden Unterkapiteln diskutiert werden, verwendet. REM-Aufnahmen zeigen in beiden Fällen poröse Platinsysteme und die Anwesenheit von Silica-NPs. Die NPpT-Oberflächen bewegten sich mit ihrer Benetzbarkeit an der hydrophilen-hydrophoben Grenze, was auf die Bildung eines Hybridmaterials und der damit einhergehenden Vereinigung der Eigenschaften der

hydrophoben Platinstruktur und der hydrophilen Silica-NPs zurückzuführen war. Beide Proben zeigten BET-Oberflächen, die größer als die elektrochemisch aktiven Oberflächen waren. Diese zusätzliche Oberfläche wird durch die nanoporösen Silica-NPs generiert, welche nichtleitend sind und die EASA nicht beeinflussen.

5.2.4 Vergleich der synthetisierten nanoporösen Systeme

Dieser Abschnitt fasst die in Abschnitt 5.2.2 und 5.2.3 gezeigten Ergebnisse zusammen und setzt sie in Kontext zueinander. Dabei wird sich auf die Proben Pt_e-1 und Pt_d-1 und Pt_d-2 bezogen.

Für alle drei Systeme wurde in den vorhergegangenen Abschnitten gezeigt, dass es sich um poröses Platin handelt. Dementsprechend wiesen alle drei Proben eine erhöhte elektrochemisch aktive Oberfläche gegenüber dichtem Platin ($1.8 \pm 0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$) auf: $59 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (Pt_d-1) $56 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (Pt_d-2) und $49 \pm 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (Pt_e-1). Dabei sind die Werte der Proben Pt_d-1 und Pt_d-2 einander sehr ähnlich, der Wert der Probe Pt_e-1 nimmt jedoch einen etwas geringeren Wert an. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Templatpartikel weniger Verzweigungen aufwiesen und somit auch eine weniger poröse Platinstruktur entstanden ist. Die Cyclovoltogramme, aus denen die EASAs berechnet wurden sind in Abbildung 95 dargestellt. Es handelt sich um den jeweils fünften gemessenen Zyklus.

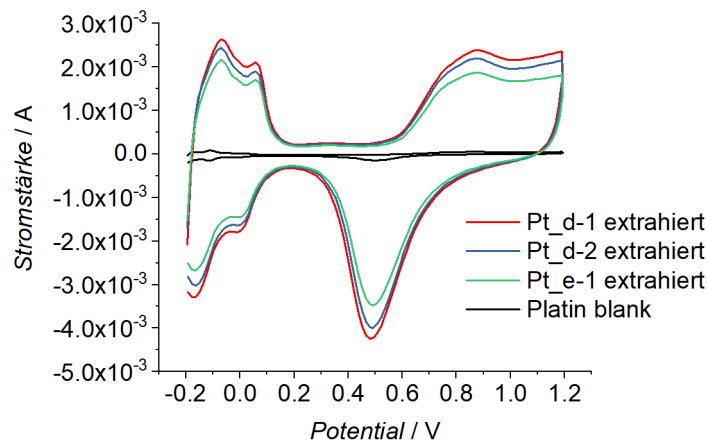


Abbildung 95: Cyclovoltogramme der Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1. Es ist jeweils der fünfte Messzyklus gezeigt. Die Messungen wurden in 0.5 M Schwefelsäure durchgeführt.

Entsprechend ihrer porösen Struktur zeigten alle drei Proben bei kleinen Frequenzen verringerte Impedanzbeträge gegenüber dem blanken Platin. Die Unterschiede zwischen den drei porösen Systemen sind wahrscheinlich auf geringfügige Unterschiede beim Einsetzen der Probe in die Messzelle und auf die herstellungsbedingte natürliche Variation zwischen den Proben zurückzuführen. Solche Abweichungen traten auch bei verschiedenen gleichartigen Proben auf,

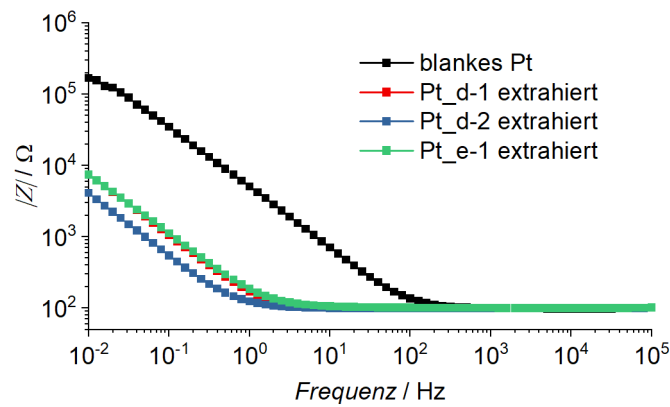


Abbildung 96: Auftragung des Betrags der Impedanz gegen die Wechselstromfrequenz. Die drei porösen Systeme zeigen ein ähnliches Verhalten. Gemäß der Porosität der Proben sind die Beträge der Impedanzen im niederfrequenten Bereich geringer als die des blanken Platins.

In Abbildung 97 sind die Templatpartikel (oben) und die entstandenen Platinsysteme (unten) der drei Platinsysteme gezeigt. Links sind die CSNPs_d-1 und Pt_d-1 abgebildet. Die Templatpartikel wiesen nur einen geringen Polystyrol-Anteil und einen hohen Anteil an Silica-Partikeln auf. Dementsprechend lagen im Nanokompositssystem viele NPSNPs vor, während die Poren die durch das Platin aufgebaut werden vergleichsweise klein waren. Mittig sind die CSNPs_d-2 sowie Pt_d-2 gezeigt. Die Templatpartikel hatten einen hohen Polystyrol-Anteil, dementsprechend wies das Platin vergleichsweise große Poren mit einer geringeren Anzahl an NPSNPs (im Vergleich zu Pt_d-1) auf. Rechts sind die PSNPs und Pt_e-1 abgebildet. Da es sich um reine Polystyrol-NPs handelte, wies das poröse Platin keine Silica-NPs auf. In allen drei Fällen spiegelte das Platinsystem die Form der Templatpartikel wieder.

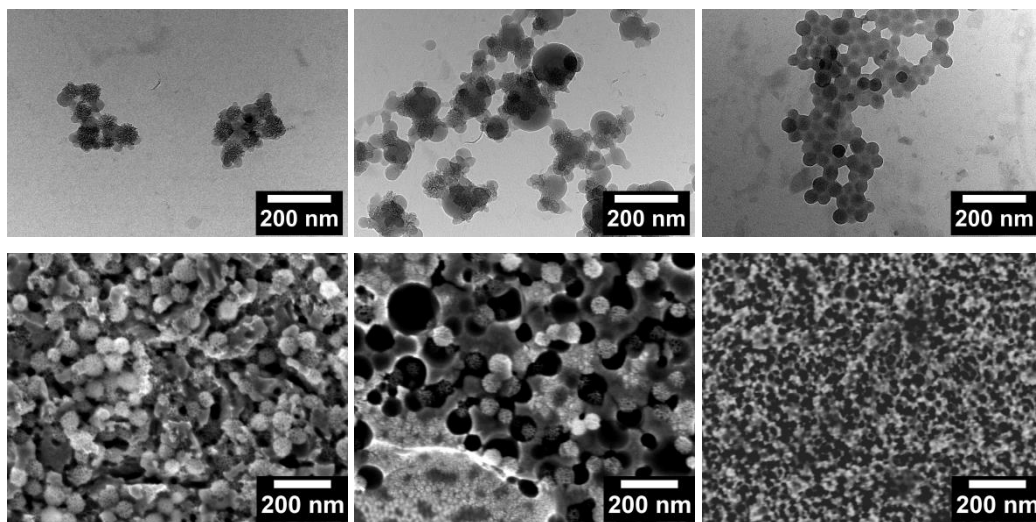


Abbildung 97: TEM-Aufnahmen der verwendeten Templatpartikel (oben) und REM-Aufnahmen (unten) der drei porösen Systeme. Links: Pt_d-1. Mittig: Pt_d-2. Rechts: Pt_e-1. Die Anzahl der NPSNPs im System nimmt dabei von links nach rechts ab. Dies geschieht gemäß dem Anteil im verwendeten Templat.

Die Kontaktwinkelmessungen auf den NPpT-Beschichtungen sind in Abbildung 98 gezeigt. Es wurden KW von $79 \pm 6^\circ$ (Pt_d-1), $98 \pm 4^\circ$ (Pt_d-2) und $110 \pm 12^\circ$ (Pt_e-1) ermittelt. Der Kontaktwinkel der reinen Platinstruktur war am größten. Die Beschichtung war hydrophob.

Mit zunehmender hydrophiler Silica-NPs-Menge in der Platinstruktur nahm auch der Kontaktwinkel weiter ab.

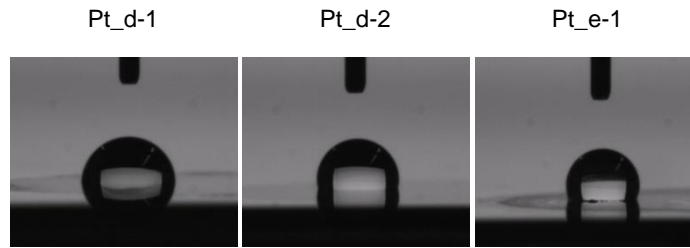


Abbildung 98: Kontaktwinkelmessungen auf den porösen Beschichtungen. Links: Pt_d-1. Mitte: Pt_d-2. Rechts: Pt_e-1. Es wurden KW von $79 \pm 6^\circ$ (Pt_d-1), $98 \pm 4^\circ$ (Pt_d-2) und $110 \pm 12^\circ$ (Pt_e-1) ermittelt. Die Hydrophobie nimmt dabei mit sinkender Anzahl an NPSNPs im System zu.

Das Volumen von adsorbiertem Krypton stieg ebenfalls mit steigender Silica-NPs Menge im Platinsystem. Die Physisorptionsisothermen sind in Abbildung 99 abgebildet. Es wurden folgende BET-Oberflächen ermittelt: $110 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ für Pt_d-1, $70 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ für Pt_d-2 und $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ für Pt_e-1. Die BET-Oberfläche nahm entsprechend mit steigender Menge an NPSNPs im System zu. Durch einen Vergleich der BET-Oberflächen mit den EASAs wird deutlich, dass die beiden Größen für Pt_e-1 in einem ähnlichen Bereich liegen, die BET-Oberflächen für die Systeme Pt_d-1 und Pt_d-2 jedoch höher sind. Dies ist auf die Anwesenheit der NPSNPs zurückzuführen, die nichtleitend sind und nicht zu der EASA beitragen. Auch die, anhand der Isothermen ermittelten, totalen Porenvolumina nahmen mit steigender Menge von NPSNPs im System zu: Für Pt_e-1 $2.56 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$, für Pt_d-2 $6.40 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ und für Pt_d-1 $9.78 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Isothermen zeigen stellenweise einen sprunghaften Anstieg, was darin begründet liegt, dass nur geringe Kryptonvolumina adsorbiert wurden und das Gerät in der Nähe der unteren Nachweisgrenze operierte.

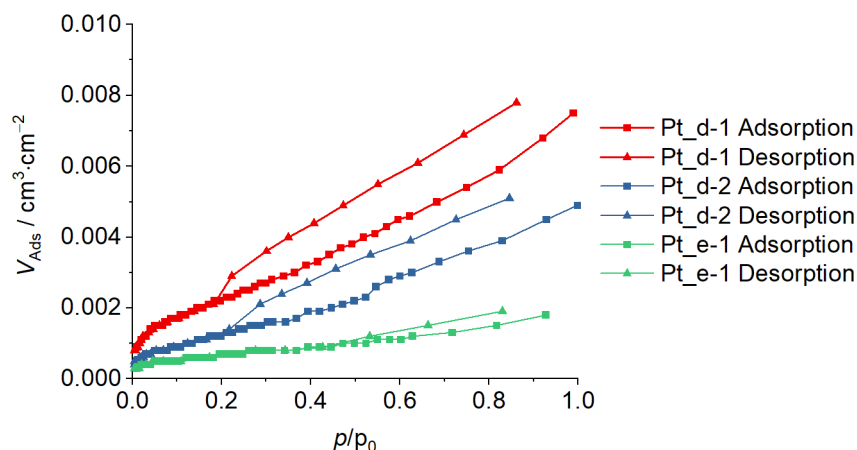


Abbildung 99: Krypton-Physisorptionsisothermen der Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1.

In Abschnitt 5.1.5 wurden unter anderem die extrahierten CSNPs_d-1 und d-2 untersucht, dabei ergaben sich totale Porenvolumina von $1.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}$ (CSNPs_d-1) und $1.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}$ (CSNPs_d-2). Wird bei den porösen Platinsystemen angenommen, dass das Porenvolumen, welches durch das Platin selber aufgebaut wird, in allen drei Fällen dem von Pt_e-1 entspricht,

dann ist die Differenz mit diesem Wert gleich dem Porenvolumen, welches durch NPNSPs im Platin aufgebaut wird. Diese Differenz nimmt für Pt_d-1 einen Wert von $7.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ und für Pt_d-2 von $3.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ an. Dividiert durch das Porenvolumen der entsprechenden extrahierten NPSNs ergibt sich eine theoretische Masse Silica pro beschichteter Fläche: $6.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ für Pt_d-1 und $3.5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ für Pt_d-2. Diese Werte dienen lediglich einer Abschätzung der Menge an NPSNs

5.2.5 Parametervariation (Trocknung und Aufreinigung)

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit alternativen Trocknungsparametern zur der Trocknung unter Raumbedingungen. Außerdem wird die Calcination als Methode zum Entfernen des Templates untersucht.

Einfluss der Trocknung

Wie bereits im Abschnitt 4.4.1 geschildert wurden auch PSNPs-Templatstrukturen bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$, sowie für 3 Tage bei einer Luftfeuchtigkeit von 90% gelagert und anschließend über 3 Tage bei Raumbedingungen oder für 3 h bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Zu diesem Zweck wurden die in Abschnitt 5.1.3 behandelten PSNPs als Templat verwendet. Die Probenbezeichnungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Als Referenz wird die Probe Pt_e-1 ebenfalls aufgeführt, welche bereits im Abschnitt 5.2.2 behandelt wurde.

Tabelle 7: Probenbezeichnungen der Proben bei welchen die Trocknungsbedingungen variiert wurden. Es wurden PSNPs als Templat verwendet.

Probenbezeichnung	Trocknung
Pt_e-1	Raumbedingungen
Pt_e-2	3 d 90% Luftfeuchtigkeit + 3 d Raumbedingungen
Pt_e-3	3 h $60 \text{ }^\circ\text{C}$

In Abbildung 100 sind die fotografischen Aufnahmen der Templat- und der daraus resultierenden Platinbeschichtungen gezeigt. Das Templat der Probe Pt_e-2 war weitestgehend homogen. Es waren Trocknungsringe erkennbar. Bei dem Templat Pt_e-2 waren diese Ringe stärker ausgeprägt, es war weniger homogen. Die dritte gezeigte Templatbeschichtung war inhomogener als die beiden vorhergegangenen. Es waren ebenfalls Trocknungsringe erkennbar, darüber hinaus waren einige Bereiche beinahe transparent. Die Platinbeschichtung Pt_e-1 bot eine weitestgehend homogene, schwarze Fläche. Stellenweise waren die Trocknungsringe erkennbar. Dieser Effekt trat stärker bei der Probe Pt_e-2 auf: Die Mitte war homogen schwarz gefärbt. Näher am Rand traten die Trocknungsringe mit starker Ausprägung auf. Die Platinbeschichtung Pt_e-3 unterschied sich stark von den anderen; sie

zeigte in der Mitte des Substrates eine Opaleszenz. Dies deutet auf eine Schichtdicke oder eine Strukturierung in der Größenordnung des sichtbaren Lichtes hin. Die Templatpartikel wiesen eine Größe von etwa 40 nm (S. 77) auf. Sie waren zu klein um bei sichtbarem Licht Opaleszenz zu zeigen. Es ist daher wahrscheinlicher, dass die abgeschiedene Schicht selber eine Dicke besaß, die sich in der Größenordnung des sichtbaren Lichtes bewegte. Damit dies zu einer sichtbaren Opaleszenz führt, muss die Dicke homogen über weite Bereiche sein. Dies konnte durch die schnelle Evaporation des Lösungsmittels bei erhöhten Temperaturen zustande kommen. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, kann eine schnellere Bewegung des Meniskus zu höher geordneten Systemen führen. Die Ordnung nimmt mit vom Zentrum zunehmendem Abstand ab. Dadurch kommt auch keine Opaleszenz mehr zustande und die Probe weißt einen grau-schwarzen Farbton auf.

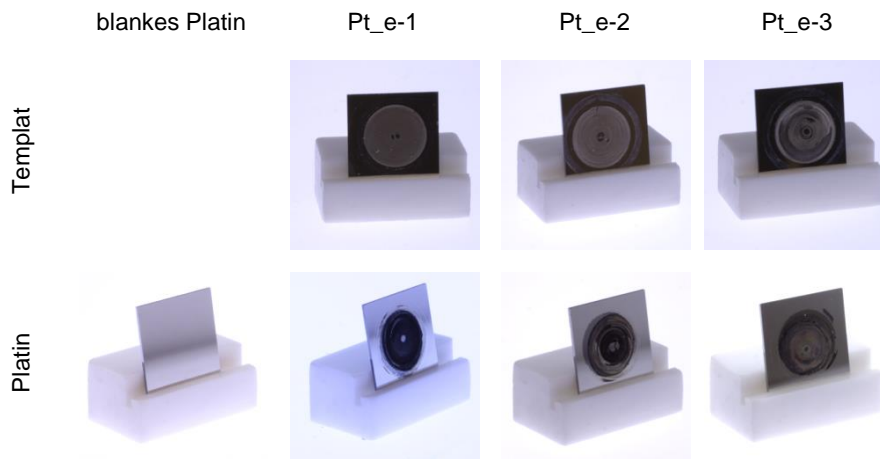


Abbildung 100: Fotografische Aufnahmen der Proben Pt_e-1, Pt_e-2 und Pt_e-3. Zum Vergleich ist ein Foto des blanken Platins gezeigt. Die Templatbeschichtungen nehmen in ihrer makroskopischen Homogenität von links nach rechts ab. Die Platinbeschichtung der Probe Pt_e-1 ist schwarz und weitestgehend homogen. Die der Probe Pt_e-2 stellenweise schwarz und wird mit zunehmendem Abstand vom Zentrum inhomogen. Die Pt-Beschichtung der Probe Pt_e-3 zeigt im mittleren Bereich Opaleszenz. Nach außen hin nimmt sie eine schwärzliche/graue Färbung an.

In der CV zeigte sich, dass die drei Proben bei gleichen Potentialen auch ähnliche Stromstärken aufwiesen. Die erkennbaren Unterschiede sind dabei zum Teil darauf zurückzuführen, dass es sich um unterschiedliche Proben handelt. Die Messzelle wies eine Öffnung mit einem Durchmesser von 1 cm auf, welches ebenfalls der Durchmesser der beschichteten Fläche ist. Durch geringe Unterschiede beim Einsetzen der Proben ist es möglich, dass nicht die vollständige poröse Beschichtung vermessen wurden, sondern stattdessen ein Teil des dichten Platins. Auch die Probenqualität unterlag einer gewissen natürlichen Schwankung. Es wurden elektrochemisch aktive Oberflächen von $49 \pm 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (e-1) $38 \pm 4 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (e-2) und $43 \pm 4 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (e-3) ermittelt. Diese EASAs bewegen sich in einer ähnlichen Größenordnung.

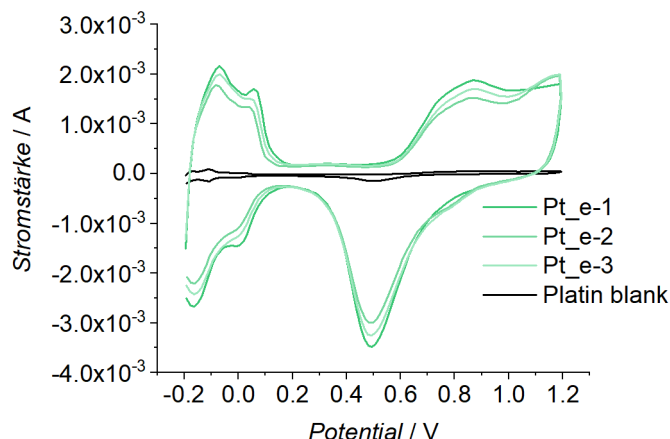


Abbildung 101: Cyclovoltogramme der Proben Pt_e-1, Pt_e-2 und Pt_e-3 im Vergleich zum blanken Platin. Es ist jeweils der fünfte Zyklus der Messungen gezeigt. Als Elektrolyt diente 0.5 M Schwefelsäure während der Messung. Es wurden elektrochemisch aktive Oberflächen von $49 \pm 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (e-1) $38 \pm 4 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (e-2) und $43 \pm 4 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ (e-3) ermittelt.

In Abbildung 102 sind die Beträge der gemessenen Impedanzen gegen die Frequenz aufgetragen. Die Verläufe der Beträge der Impedanzen für die Proben Pt_e-1 und Pt_e-2 sind nahezu deckungsgleich. Die Probe Pt_e-3 wies etwas geringere Impedanzbeträge unterhalb einer Frequenz von etwa zwei Hertz auf, wobei dieser Unterschied nicht aussagekräftig ist. Alle drei Proben besaßen wie für ein poröses System erwartet eine deutliche Verringerung der Beträge der Impedanz im niederfrequenten Bereich gegenüber dem dichten Platin.

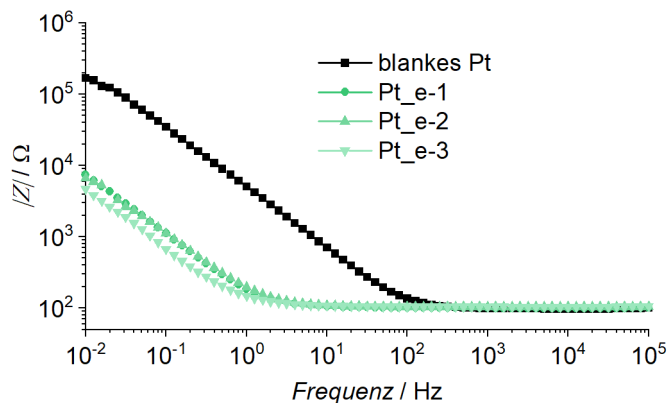


Abbildung 102: Auftragung des Impedanz-Betrags der Proben Pt_e-1, Pt_e-2 und Pt_e-3 gegen die Frequenz.

Die elektrochemischen Eigenschaften der drei gezeigten Proben waren einander ähnlich, was darauf hindeutet, dass es keinen nennenswerten Unterschied bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit als Elektrodenmaterial geben sollte. Werden jedoch die fotografischen Aufnahmen betrachtet, dann zeigte die Probe Pt_e-1 das Erscheinungsbild mit den wenigsten Inhomogenitäten. Bezüglich der Dauer der Templatabscheidung ist das Trocknen unter Raumbedingungen die zweitschnellste gezeigte Methode. Bei erhöhten Temperaturen besteht jedoch die Gefahr, dass flexiblere Polymerpartikel koaleszieren könnten. Aus diesen Gründen wurde das Trocknen für drei Tage bei Raumtemperatur und unter Raumluft im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Alternatives Templatentfernen durch Calcination

Da die Calcination bietet eine alternative Methode zur Extraktion. Daher wurden Vertreter von den Proben typen Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1 calciniert. In diesem Abschnitt werden die calcinierten Proben mit den extrahierten Proben verglichen.

In Abbildung 103 sind die fotografischen Aufnahmen der extrahierten und calcinierten Proben gezeigt. Die Proben Pt_d-1 und Pt_d-2 wiesen in extrahierter und in calcinierter Form eine homogene, schwarze Beschichtung auf. Stellenweise traten makroskopische Defekte auf, dies war jedoch nicht auf einen bestimmten Probentypus begrenzt. Auch die extrahierte und calcinierte Probe Pt_e-1 wiesen ein ähnliches Erscheinungsbild auf. Es sind die Trocknungsringe des Templates zu erkennen und im Zentrum der Probe wurde kein poröses Platin abgeschieden. Im Allgemeinen waren keine nennenswerten Unterschiede zwischen den extrahierten und den calcinierten Proben erkennbar.

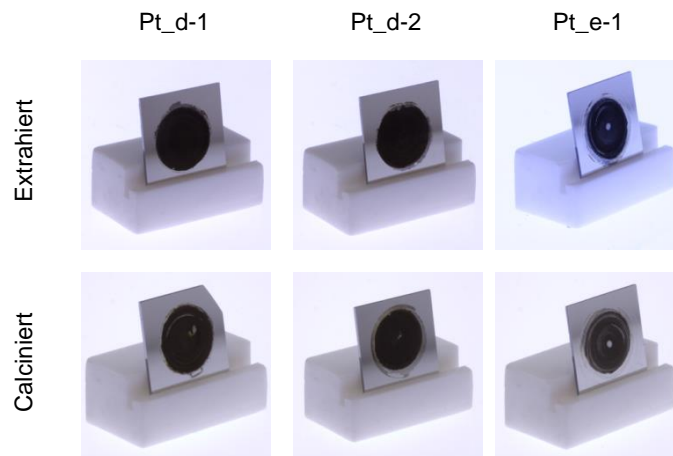


Abbildung 103: Fotografische Aufnahmen der calcinierten und der extrahierten Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1. Es sind keine Unterschiede in der Qualität der Platinbeschichtung zwischen den calcinierten und den extrahierten Proben erkennbar.

In Abbildung 104 sind die Cyclovoltogramme der extrahierten und der calcinierten Proben gezeigt. Dabei ist erkennbar, dass die gemessenen Stromstärken eine einander ähnliche Größenordnung annehmen. Des Weiteren liegen die Cyclovoltogramme der extrahierten Proben bei höheren Beträgen der Stromstärke als die der calcinierten Proben.

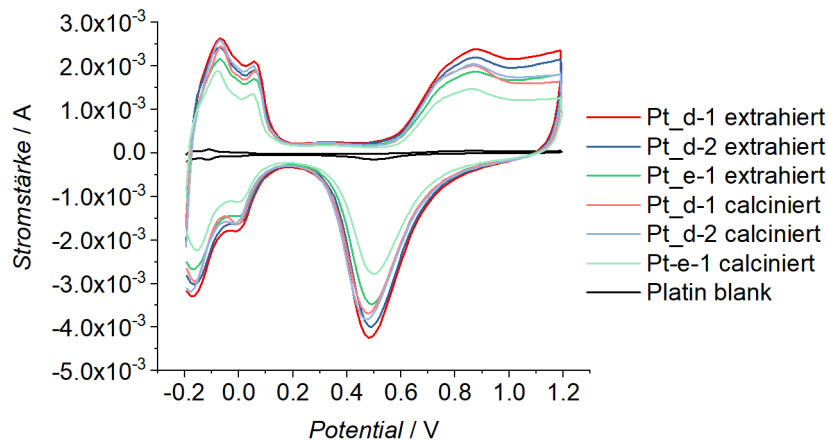


Abbildung 104: Cyclovoltogramme der calcinierten und extrahierten Proben im Vergleich. Die gemessenen Stromstärken sind einander ähnlich. In der Tendenz sind bei den extrahierten Proben höhere Stromstärken detektiert worden, als bei den entsprechenden calcinierten Proben.

Die gemessenen elektrochemisch aktiven Oberflächen sind in Tabelle 8 aufgelistet. Auch hier wiesen die extrahierten Proben höhere Werte als die calcinierten Proben auf. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass durch die hohe Temperatur während der Calcination Kristallite zusammensintern, wodurch weniger aktive Bereiche vorlägen. Außerdem besitzen die unterschiedlichen Kristallflächen des Platins verschiedene elektrochemische Aktivitäten. Durch die erhöhte Temperatur ist es auch möglich, dass in der Platinstruktur weniger aktive Flächen ausgebildet werden.

Tabelle 8: Elektrochemisch aktive Oberflächen der calcinierten und der extrahierten Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1.

Probenbezeichnung	EASA der extrahierten Probe	EASA der calcinierten Probe
Pt_d-1	$59 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$	$50 \pm 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$
Pt_d-2	$56 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$	$51 \pm 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$
Pt_e-1	$49 \pm 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$	$38 \pm 4 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$

Die Beträge der Impedanz sind in Abbildung 105 gegen die Frequenz aufgetragen. Es ist erkennbar, dass alle Proben einen Verlauf der Impedanzbeträge aufwiesen, der sich in der gleichen Größenordnung bewegt. Für die Proben Pt_d-1 und Pt_e-2 wiesen die calcinierten Proben etwas geringere Werte auf. Die Zelle, in der die EIS-Messungen durchgeführt wurden, wies eine Öffnung mit einem Durchmesser von 1 cm auf, welches ebenfalls der Durchmesser der beschichteten Fläche war. Durch geringe Unterschiede beim Einsetzen der Proben ist es möglich, dass nicht die vollständige poröse Beschichtung vermessen wurde, sondern stattdessen ein Teil des dichten Platins.

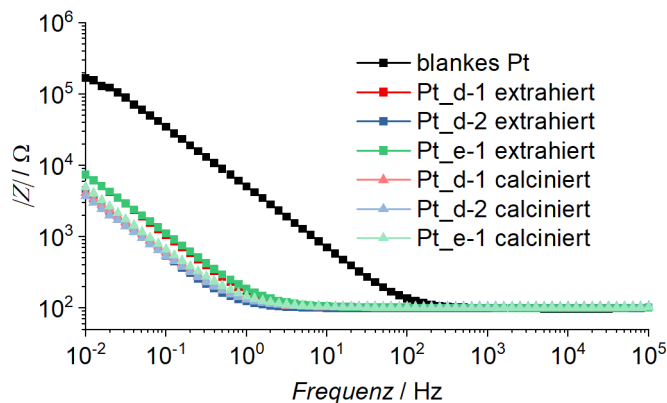


Abbildung 105: Auftragung des Betrags der Impedanz gegen die Frequenz. Es sind die Verläufe der extrahierten und calcinierten Proben im Vergleich gezeigt. Die Impedanzbeträge sind einander sehr ähnlich. Die Verläufe der Impedanzbeträge im niederfrequenten Bereich der calcinierten Proben der Typen Pt_d-1 und Pt_e-1 sind etwas kleiner als die der entsprechenden extrahierten Proben.

Die elektrochemische Charakterisierung zeigt, dass die calcinierten und extrahierten Proben nur geringfügige Unterschiede besaßen. Es sollten beide Methoden anwendbar sein.

Allerdings sei an dieser Stelle anzumerken, dass im Rahmen der Bachelorarbeit von B.Sc. VALENTIN HAGEMANN^[218] beobachtet wurde wie im Anschluss an die Calcination keine Silica-Schwingungen mehr im IR-Spektrum festzustellen waren. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass die katalytisch aktive Platinoberfläche die Erzeugung von Wasserstoff und Kohlenstoffmonooxid begünstigt. Dies geschieht vor Allem wenn nur ein geringer Nachtransport von Sauerstoff während der Calcination in das Porensystem stattfindet. Die beiden stark reduzierenden Gase könnten mit dem Silica zu Silicium(II)oxid reagieren, welches bei den vorhandenen Temperaturen gasförmig wäre. Somit würden die NPSNPs aus den Poren des Platins entfernt werden.

Diese Überlegung wurde nicht weitergehend untersucht. Stattdessen wurde die Extraktion verwendet. Durch die Verwendung eines Extraktionsverfahrens wird es außerdem ermöglicht in die NPSNPs bereits vor der Polymeranbindung funktionelle, organische Gruppen einzubauen, welche durch eine Calcination oxidiert würden.

5.3 Freisetzungsuntersuchungen

In diesem Unterkapitel werden die durchgeführten Freisetzungen beschrieben. Freisetzungsversuche wurden dabei mit Metylenblau, Dexamethasonphosphat und BDNF durchgeführt. Als Proben wurden blankes Platin, Pt_e-1, Pt_d-1 und Pt_d-2 verwendet.

5.3.1 Metylenblau

Bei Metylenblau (MB) handelt es sich um einen Farbstoff, mit einem Absorptionsmaximum bei 660 nm. Aufgrund seiner Nachweisbarkeit auch bei geringen Konzentrationen wurde Metylenblau im Rahmen der Freisetzungsuntersuchungen in dieser Arbeit verwendet. Unter

den gegebenen Messparametern wurde eine Nachweisgrenze von $80 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ und eine Bestimmungsgrenze von $240 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ ermittelt.

In Abbildung 106 sind die kumulativen Freisetzungskurven des blanken Platins und der Probenspezies Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1 abgebildet. Die gezeigten Werte wurden ermittelt, indem von den Messwerten die jeweiligen Blindwerte abgezogen wurden. Dabei wurde die dargestellte Abweichung über die GAUSSsche Fortpflanzung von Unsicherheiten errechnet. Über einen Zeitraum von fünf Tagen wurde von der Probe Pt_d-1 mit einer Menge von $87 \pm 35 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ die größte Gesamtmenge abgegeben, gefolgt von Pt_d-2 mit $68 \pm 17 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ und Pt_e-1 mit $57 \pm 18 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Mengen sind dabei in Masse des Methylenblaus pro Fläche Beschichtung angegeben. Für blankes Platin konnte keine Freisetzung beobachtet werden. Dem liegt zugrunde, dass die Größen der Blindwerte die der Messwerte überstiegen. Die erkennbare Reihenfolge der freigesetzten MB-Mengen ist konform mit den in Abschnitt 5.2.4 aufgeführten Ergebnissen. Während die Probe mit der höchsten spezifischen Oberfläche, dem größten Porenvolumen und den meisten NPSNPs im System, die größten Mengen MB freisetzte, nahm die abgegebene MB Menge mit sinkenden Anteil NPSNPs ab. Die Probe Pt_e-1 wies keine NPSNPs im System auf und setzte die geringste Menge frei.

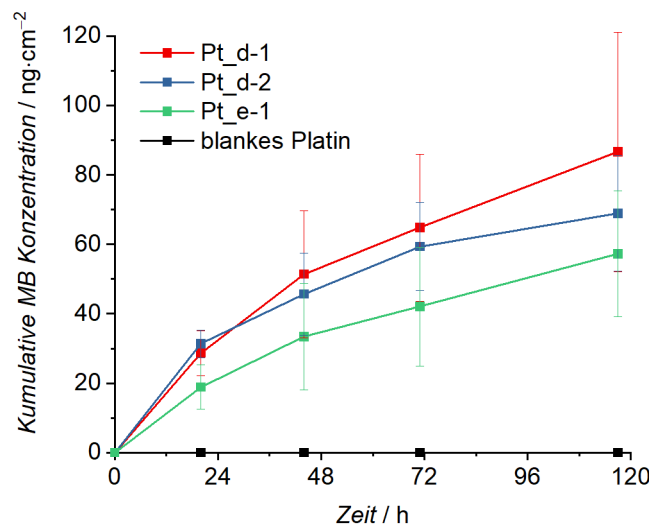


Abbildung 106: Kumulative Freisetzungskurven von Methylenblau. Aufgetragen sind die freigesetzten Konzentrationen des blanken Platins und der Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1.

Eine Problematik, der in Abbildung 106 aufgeführten Freisetzungskurven ist, dass alle gezeigten Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Damit ist auch die vergleichsweise hohe Standardabweichung der Messwerte zu erklären. Die Schwankungen, die der Messung zugrunde lagen, waren in der gleichen Größenordnung wie das Signal.

MB wurde mit einer Konzentration von $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ eingelagert und wie in Abschnitt 4.6.1 beschrieben zweimal gewaschen bevor die Freisetzung begann. Die Proben verblieben jeweils für fünf Minuten in den Waschlösungen. Dabei wurden anhaftende Tropfen der Lösungen

nach der Einlagerung und nach dem ersten Waschschrift im Stickstoffstrom von der Probe entfernt. Die Waschlösungen wurden ebenfalls vermessen und die ermittelten Mengen kumulativ in Abbildung 107 gegen die Zeit aufgetragen. Hier sind die Methylenblau Mengen deutlich höher als die, die im Rahmen der eigentlichen Freisetzung verzeichnet werden konnten. Die Reihenfolge der freigesetzten Methylenblau Mengen der untersuchten Proben ist identisch mit der zuvor gezeigten: Die höchste Menge an Methylenblau wurde beim Waschen aus der Probe Pt_d-1 mit $3490 \pm 120 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ freigesetzt. Darauf folgen Pt_d-2 mit $2990 \pm 40 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$, Pt_e-1 mit $2530 \pm 100 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ und das blanke Platin mit $1360 \pm 60 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$. Das blanke Platin kann dabei als Blindwert betrachtet werden, da es keine Porosität aufweist und somit nur die Mengen MB detektiert werden, die an der Substratoberfläche anhaften. Beim blanken Platin konnte im zweiten Waschschrift kein abgegebenes Methylenblau mehr detektiert werden. Die gezeigten Methylenblaukonzentrationen bewegen sich oberhalb der Bestimmungsgrenze.

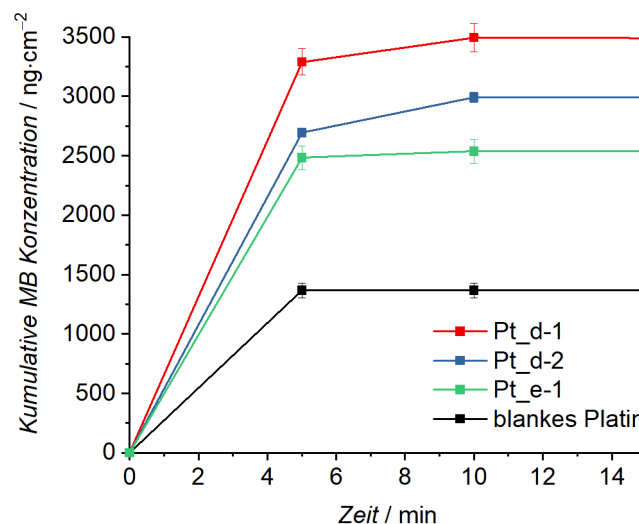


Abbildung 107: Kumulative Auftragung der Methylenblau Mengen, die in den Waschlösungen enthalten waren. Die Proben verblieben für jeweils 5 min in jeder Waschlösung.

Es handelt sich aller Wahrscheinlichkeit nach um einen stark ausgeprägten *initial burst release*. Vermutlich lagen nur gering ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen Methylenblau und dem porösen System vor, sodass MB innerhalb der ersten zehn Minuten, die von den beiden Waschschriften umfasst wurden, nahezu vollständig abgegeben wurde. Anhand des Vergleichs mit den aus dem blanken Platin abgegebenen Mengen kann darauf geschlossen werden, dass der Mehranteil aus den entsprechenden porösen System freigesetzt wird.

5.3.2 Dexamethasonphosphat

Dexamethasonphosphat (DMP) ist ein Steroid, welches unter anderem für die Traumabehandlung im Innenohr eingesetzt wird. Als Nachweisgrenze für DMP unter den

verwendeten Bedingungen wurde ein Wert von $2.8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ und für die Bestimmungsgrenze einer von $8.4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ermittelt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 242 nm.

In Abbildung 108 ist die kumulative Freisetzung von Dexamethasonphosphat des blanken Platins und der Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1 gezeigt. Die Werte sind in Masse DMP pro Probenfläche angegeben. Von den gezeigten Werten wurden die jeweiligen Blindwerte subtrahiert. Es ist erkennbar, dass bei dem blanken Platin, sowie der Probe Pt_d-2 keine Freisetzung zu beobachten war. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Messwerte geringer als die Blindwerte ausfielen. Für Pt_e-1 wurde eine geringe Freisetzung ausgemacht, die jedoch eine hohe Abweichung aufwies. Die Probe Pt_d-1 zeigte ein *initial burst release* Verhalten. Innerhalb des ersten Tages wurde der komplette Wirkstoff freigesetzt und anschließend wurde nur noch wenig Steroid freigesetzt. Bei allen aufgeführten Proben konnte nach dem dritten Zeitpunkt keine Freisetzung mehr beobachtet werden. Alle ermittelten Dexamethasonphosphat Mengen liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Lediglich die freigesetzte Menge zum ersten Zeitpunkt der Probe Pt_d-1 bewegte sich in der Größenordnung der Nachweisgrenze, was darauf hindeutet, dass aus dieser Probe tatsächlich DMP freigesetzt wurde. Die gemessenen Werte sind nicht für eine Quantifizierung der freigesetzten Menge geeignet und da ein Großteil der Messwerte stark unterhalb der Nachweisgrenze liegt, kann auch keine Aussage über die Relation der Mengen zueinander getroffen werden.

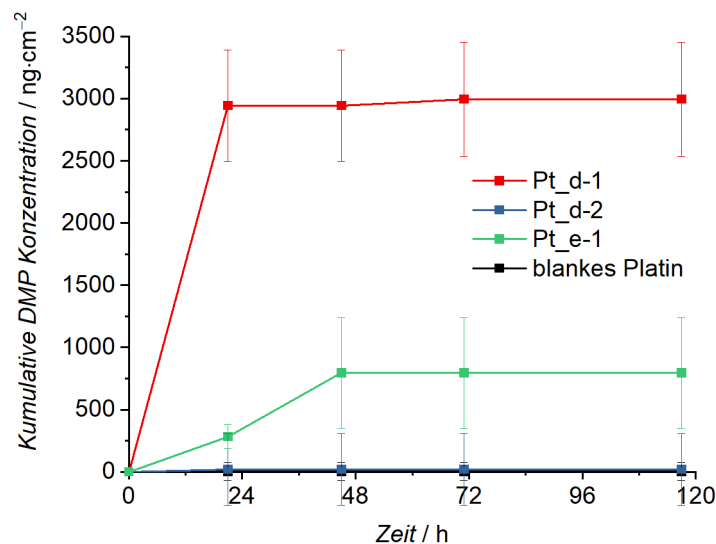


Abbildung 108: Kumulative Freisetzung von Dexamethasonphosphat pro Probenoberfläche, aufgetragen gegen die Zeit. Es sind die Freisetzungskurven des blanken Platins und der Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1 abgebildet. Alle gemessenen Werte liegen unterhalb der Nachweisgrenze.

Wie zuvor für das Methylenblau beschrieben, wurden auch die Waschlösungen dieses Freisetzungsvorganges untersucht. Die Proben wurden nach der Einlagerung im Stickstoffstrom von anhaftenden Lösungstropfen befreit und für fünf Minuten in der ersten

Waschlösung gelagert. Vor der Lagerung in der zweiten Waschlösung wurden erneut anhaftende Lösungsmittelreste im Stickstoffstrom entfernt.

Die ermittelten Mengen aus den Waschlösungen sind gemeinsam mit denen nach einem Tag kumulativ freigesetzten Mengen in Abbildung 109 gegen die Zeit aufgetragen. Die ermittelten Mengen für den ersten Waschschrift (5 min) lagen oberhalb der Nachweisgrenze, jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze. Es ist erkennbar, dass im zweiten Waschschrift kaum noch DMP freigesetzt wurde. Nur bei der Probe Pt_d-1 war noch ein Anstieg zu verzeichnen, insgesamt beinhaltete diese Probe auch die größte Menge DMP. Dies steht im Einklang mit den Physisorptions-Untersuchungen, welchen zufolge Pt_d-1 das größte Porenvolumen und die höchste BET-Oberfläche aufweist. Die Reihenfolge der Freisetzung der weiteren Proben verläuft entgegen der Reihenfolge der zur Verfügung stehenden spezifischen Oberflächen. Vom blanken Platin hat sich während des Waschens die größte Menge (nach Pt_d-1) und von der Probe Pt_d-2 die geringste Menge DMP gelöst. Da die ermittelten Werte jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, handelt es sich in dieser Darstellung lediglich um eine Tendenz.

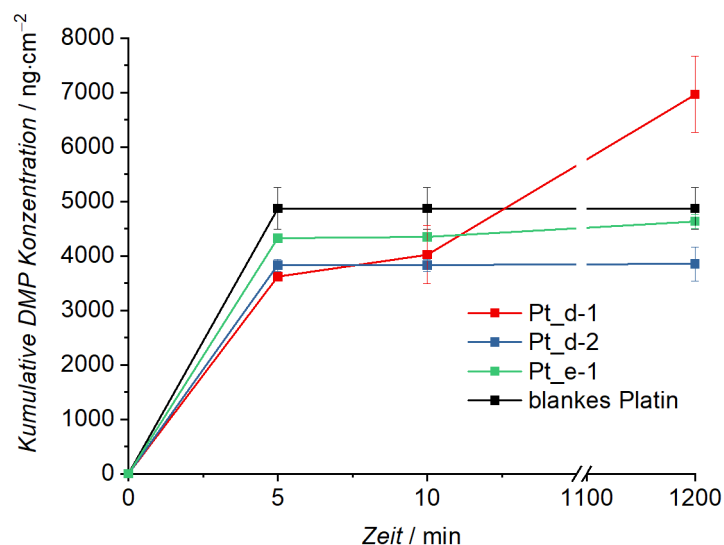


Abbildung 109: Kumulative Darstellung der im Rahmen der Waschschrift und des ersten Zeitpunktes abgegebenen Mengen Dexamethasonphosphat. Es sind die Freisetzungskurven des blanken Platins und der Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1 abgebildet.

In einem weiteren Versuch wurde Dexamethasonphosphat ein weiteres Mal eingelagert und freigesetzt. Bei dieser Durchführung wurden die Proben nach der Einlagerung dreimal für 5 s mit Wasser gespült, im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Proben, die zweimal für fünf Minuten in Wasser gelagert wurden. Die Waschprozedur war kürzer, jedoch wurde insgesamt eine größere Wassermenge angewandt, was zur Folge hatte, dass weniger DMP aus dem Porensystem freigesetzt wurde, aber die außen anhaftende Menge wahrscheinlich vollständig entfernt wurde. Aufgrund der Prozessführung konnte für die Waschlösungen keine

Konzentration bestimmt werden. Die ermittelten Freisetzungsprofile sind in Abbildung 110 aufgeführt. Auch an dieser Stelle ist erkennbar, dass alle Werte unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Die größten Werte konnten erneut für Pt_d-1 verzeichnet werden, während die der weiteren Proben im Rahmen ihrer Abweichungen gleich sind. Die erkennbare Abfolge der freigesetzten Mengen aus dem blanken Platins und den Proben Pt_d-2 und Pt_d-3 ist dabei anders als die zuvor diskutierte. Hier wurden die höchsten Werte dieser drei für die Probe Pt_d-2 und die niedrigsten Werte für Pt_e-1 gemessen. Dies deutet auch im Vergleich zu den zuvor gezeigten Daten darauf hin, dass die Reihenfolge nicht aussagekräftig ist, vor allem da die Werte stark unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Die Aussage, die sich letztlich aus allen DMP-Freisetzungsversuchen ergibt ist, dass die Probe Pt_d-1 die höchsten Mengen abgab, wobei auch diese Aussage nur qualitativ getroffen werden kann.

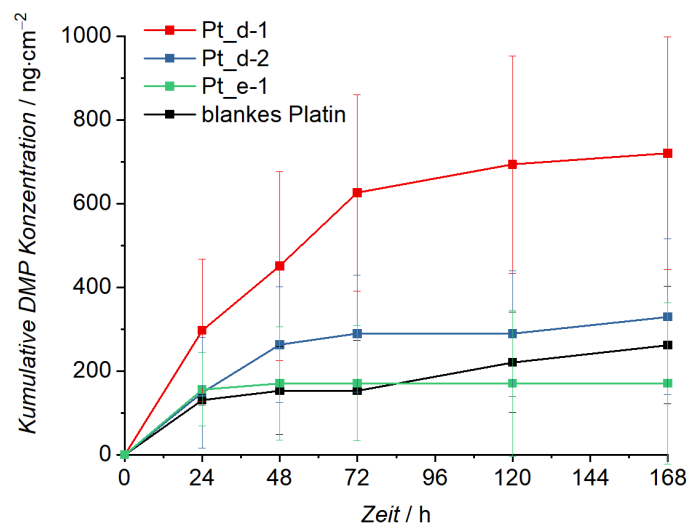


Abbildung 110: Freisetzungsprofile von Dexamethasonphosphat aus dem blanken Platin und den Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1. Die dargestellten Werte liegen unterhalb der Nachweisgrenze.

Der Nachweis von Dexamethasonphosphat gestaltet sich nicht nur durch die geringen vorliegenden Konzentrationen schwierig, sondern auch dadurch, dass die 96-Well-Platten im Bereich des Absorptionsmaximums des Dexamethasonphosphats bereits eine hohe Eigenabsorption zeigten. Diese Eigenabsorption der Platte unterschied sich etwas zwischen verschiedenen Wells.

In vorangegangenen Arbeiten im Arbeitskreis BEHRENS wurde die Einlagerung und Freisetzung von Dexamethasonphosphat aus NPSNPs untersucht.^[219] Dabei konnte bei unmodifizierten NPSNPs ein stark ausgeprägter *initial burst release* beobachtet werden. Insgesamt wurde über einen Zeitraum von 12 Tagen $1.24 \mu\text{g}_{\text{DMP}}/\text{mg}_{\text{NPSNPs}}$ abgegeben. Die dabei verwendeten NPSNPs entsprechen der Synthese nach den in dieser Arbeit beschriebenen NPSNPs_a (S.47 und S.64ff); sie wiesen eine BET-Oberfläche von $1345 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ein Porenvolumen von $1.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten porösen

Platinbeschichtungen weisen, wie am Ende von Abschnitt 5.2.4 (S.122) erläutert, nur geringe Mengen an Silica-NP in der Beschichtung auf. Es wurden Werte von $6.9 \mu\text{g}_{\text{NPSNPs}} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Pt_d-1), beziehungsweise $3.5 \mu\text{g}_{\text{NPSNPs}} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Pt_d-2) berechnet. Dies entspricht etwa $9 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ bzw. $4 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ DMP, die von den NPSNPs der Beschichtungen aufgenommen werden könnten. Darüber hinaus wird der Wirkstoff vermutlich auch in das Porensystem des porösen Platins aufgenommen. Dabei werden in die Proben Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1 wahrscheinlich jeweils ähnliche Mengen eingelagert. Es besteht darüber hinaus die Möglichkeit, dass die Mengen, die in die Platinstrukturen eingelagert werden, jene welche in die NPSNPs eingelagert werden, übersteigen.

Die hohe Nachweisgrenze für DMP bei der verwendeten Methode in Kombination mit den geringen, freigesetzten Mengen und den wahrscheinlich nur geringen Unterschieden in den eingelagerten Mengen führen dazu, dass die Unterschiede zwischen den Beschichtungen, die aufgrund ihrer Eigenschaften erwartet wurden nicht beobachtet werden konnten. Die Modifikation der NPSNPs in den Beschichtungen kann dazu führen, dass größere Wirkstoffmengen über längere Zeiträume abgegeben werden. Zum Beispiel könnten zu diesem Zweck Dimethylamin- oder Trimethylammoniumreste zur Modifizierung verwendet werden.^[219] Darüber hinaus können im Innenohr bereits sehr geringe Dexamethason-Konzentrationen ($0.39 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$) einen therapeutischen Effekt erzielen.^[71]

5.3.3 BDNF

Die BDNF-Konzentrationen wurden mittels eines ELISAs bestimmt. Für die Freisetzung wurden die Proben Pt_d-1, Pt_d-2, Pt_e-1 und blankes Platin verwendet. Wie in Abschnitt 5.2.4 beschrieben, handelt es sich bei den drei Proben um poröse Platinsysteme. Dabei weist das System Pt_d-1 viele NPSNPs, Pt_d-2 wenige NPSNPs und Pt_e-1 keine NPSNPs im Porensystem des Platins auf. Die Beladung mit BDNF geschah für 24 h mit einer Konzentration von $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}$ in PBS mit 0.1% BSA. Die Freisetzung wurde in jeweils $500 \mu\text{L}$ PBS/BSA durchgeführt. In Abbildung 111 sind die Freisetzungsprofile der vier Systeme kumulativ gegen die Zeit aufgetragen. Es ist dabei erkennbar, dass die freigesetzten Mengen BDNF im Rahmen der Abweichungen einander sehr ähnlich waren. Dies deutet darauf hin, dass gleiche Mengen immunologisch aktives BDNF freigesetzt wurden.

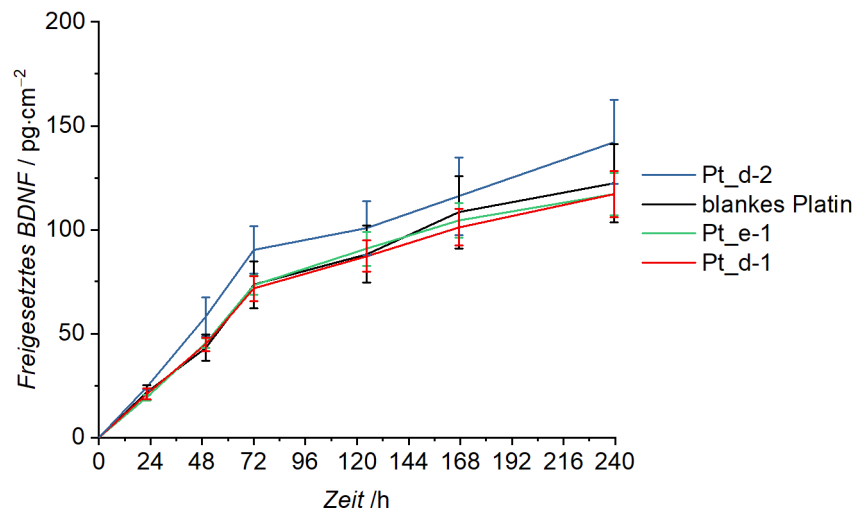


Abbildung 111: Freisetzung von BDNF. Die freigesetzten Mengen sind kumulativ gegen die Zeit aufgetragen.

Die verwendeten Proben wurden vor Beginn der Freisetzung mit PBS/BSA gewaschen. Da die Möglichkeit eines stark ausgeprägten *initial burst releases* bestand, wurde die dritte Waschlösung ebenfalls mittels eines ELISAs vermessen. Es ist erkennbar, dass während der ersten Stunde (dem dritten Waschschrift) wesentlich größere Mengen BDNF freigesetzt wurden. Dabei war die Menge, die durch das blanke Platin nach 10 Tagen freigesetzt wurde ($730 \pm 20 \text{ pg}\cdot\text{cm}^{-2}$) etwa drei Mal so groß wie die aus den porösen Proben freigesetzten Mengen. Aus der Probe Pt_d-1 wurde dabei mit $250 \pm 10 \text{ pg}\cdot\text{cm}^{-2}$ die geringste Menge freigesetzt. Die freigesetzten Mengen der Proben Pt_d-2 ($330 \pm 30 \text{ pg}\cdot\text{cm}^{-2}$) und Pt_e-1 ($320 \pm 10 \text{ pg}\cdot\text{cm}^{-2}$) nach 10 Tagen waren einander sehr ähnlich.

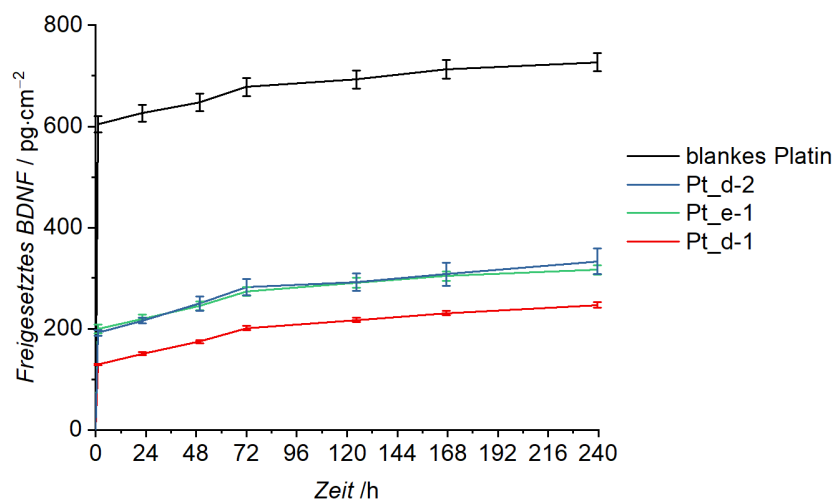


Abbildung 112: Freisetzung von BDNF. Die freigesetzten Mengen sind kumulativ gegen die Zeit aufgetragen. Als zusätzlicher Zeitpunkt wurde die dritte Waschlösung ebenfalls vermessen.

Die Relation der kumulativen Freisetzungen ist dabei überraschend, da sie entgegen der spezifischen Oberflächen der Proben läuft. Zu erwarten wäre gewesen, dass die freigesetzte Menge für Pt_d-1 am höchsten und für blankes Platin am geringsten ist.

Stoffe die neben dem eingelagerten Medikament aus den porösen Beschichtungen freigesetzt werden könnten sind Silica-Hydrolyseprodukte, organische Rückstände oder Platinnanopartikel oder Platinkationen. Da es sich um poröse Systeme handelt besteht die Möglichkeit, dass insbesondere zu Beginn des Kontaktes mit Wasser schwach gebunden Teile der Struktur in Lösung gehen können. Darüber hinaus könnten Rückstände der Elektrolytlösung im Porensystem der NPSNPs oder des NPPTs verblieben sein.

Die erste Möglichkeit wäre ein Einfluss der Hydrolyseprodukte des Silicas. Dabei ist es unwahrscheinlich, dass die NPSNPs die Freisetzung stören. Zum einen sollte die Probe Pt_e-1 dann eine höhere Menge BDNF freisetzen als das blanke Platin, da die Probe zwar porös ist, aber kein Silica enthält. Zum anderen wurden BDNF-Freisetzungsuntersuchungen an NPSNPs durchgeführt^[27] wobei kein negativer Einfluss durch die Anwesenheit des Silicas auf BDNF und dessen Freisetzung festgestellt wurde.

Wie bereits in Abschnitt 5.1.5 gezeigt wurde, verläuft die Extraktion der CSNPs nicht vollständig. Es blieben organische Reste zurück. Daher ist es Wahrscheinlich, dass diese auch z.T. in den NPSNPs im NPPT vorlagen, auch wenn diese anhand der IR-Spektroskopie (Abschnitt 5.2.3) nicht beobachtet werden konnten. In der Probe Pt_e-1 könnten ebenfalls organische Rückstände vorhanden gewesen sein. Da im System Pt_d-1 die größte Menge an NPSNPs vorliegen, wäre auch der Anteil an zurückbleibenden organischen Resten am größten. Für das System Pt_d-2 wäre er kleiner und für das System Pt_e-1, welches keine NPSNPs enthält, am kleinsten oder möglicherweise nicht vorhanden gewesen. Solche organischen Moleküle könnten an das BDNF binden oder durch Wechselwirkung mit Teilstrukturen des Biomoleküls eine inaktive Faltung hervorrufen. Somit könnte der organische Rest in den porösen Systemen die geringen BDNF-Mengen, die freigesetzt wurden, erklären. Jedoch handelt es sich dabei lediglich um eine Hypothese.

Bezüglich des störenden Einflusses von Platin wurde untersucht welchen Einfluss die Pt(IV)-Ionenkonzentration in Lösung auf die detektierte BDNF-Konzentration im Rahmen des ELISAs hat. Dabei wurde verdünnte Hexachloroplatinsäure zu einer BDNF/PBS/BSA-Lösung mit einer Konzentration von $0.1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ gegeben. Die über den ELISA ermittelten BDNF-Konzentrationen sowie die Platinkonzentrationen sind in Tabelle 9 aufgeführt. Es ist erkennbar, dass die ermittelten BDNF-Konzentrationen höher waren als die theoretische Konzentration. Ein Teil dieser Erhöhung ist darauf zurückzuführen, dass die Stammlösung von $0.1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ in mehreren Schritten stark verdünnt wurde und somit auch die Fehler der verwendeten Pipetten und der experimentellen Durchführung einen Einfluss haben können. Stellenweise konnte bei der Anwesenheit von Hexachloroplatinsäure auch ein Ausflocken in der Lösung beobachtet werden. Die hierdurch angedeutete Bildung unlöslicher Komplexe zwischen Pt(IV)-Ionen und BDNF-Molekülen könnte dazu führen, dass mehr BDNF nach der Inkubation zurückbleibt. Der Einfluss dessen sollte jedoch gering sein, da sonst eine stärkere

Abhängigkeit der BDNF-Konzentration von der Konzentration der Hexachloroplatinsäure zu erkennen sein sollte, was jedoch im Rahmen der Standardabweichungen nicht der Fall war.

Tabelle 9: Abhängigkeit der über den ELISA detektierten BDNF-Konzentration von der zugesetzten Menge Hexachloroplatinsäure. Die eingesetzte Konzentration des BDNFs betrug $0.1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$.

$c_{\text{BDNF-ELISA}} / \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	$c_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}} / \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$
0.18 ± 0.02	0.1
0.14 ± 0.01	0.5
0.16 ± 0.01	1
0.18 ± 0.02	10
0.15 ± 0.01	100

Somit scheint Platin in der Form der Hexachloroplatinsäure keinen Einfluss auf die detektierbare BDNF-Konzentration zu haben. Einflüsse von anderen Platinspezies können nicht ausgeschlossen werden, wurden aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterführend untersucht.

Wie in Abschnitt 5.2.4 gezeigt wurde sind die porösen Oberflächen nur schwach hydrophil bzw. hydrophob, wobei dieses Verhalten auf das poröse Platin zurückzuführen ist. Es besteht die Möglichkeit, dass die Hydrophobizität die Nachweisbarkeit der Proteine negativ beeinflusst. Die Adsorption von Proteinen an hydrophobe Oberflächen kann dazu führen, dass sonst im inneren vorliegende hydrophobe Teilstrukturen des Proteins nach außen gewandt werden, was dazu führt, dass das entsprechende Protein denaturiert.^[220] Dies könnte zur Folge haben, dass das für die immunologische Erkennung während des ELISAs benötigte Epitop nicht mehr detektierbar somit würde das BDNF speziell bei den porösen Proben keine immunologische Aktivität mehr zeigen, obwohl möglicherweise welches eingelagert und freigesetzt wurde. Prinzipiell ist für die Hydrophobizität des porösen Platins auch die Strukturierung des Materials verantwortlich, sodass kein Unterschied zum blanken Platin vorliegen dürfte. Der Unterschied liegt möglicherweise in der höheren spezifischeren Oberfläche der porösen Systeme begründet. Auch ist es möglich, dass die Nanostrukturierung der porösen Systeme eine großflächigere Interaktion zwischen Protein und hydrophober Platinoberfläche ermöglicht, welche die oben erläuterten Nachwirkungen zur Folge hat. Diese Aspekte wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiterführend untersucht.

5.4 Zellkulturuntersuchungen

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit dem Einfluss der synthetisierten, porösen Beschichtungen auf Zellen. Als Vergleich dient an dieser Stelle das dichte Platin, welches als Material bereits Anwendung im CI findet. Dabei ist wichtig, dass die porösen Beschichtungen

einen mindestens gleich guten Zelleinfluss aufweisen. Untersucht wurden Fibroblasten und Spiralganglionneuronen (SGNs).

5.4.1 Fibroblasten

Die Zellviabilität wurde mit NIH3T3-Fibroblasten untersucht. Um die Viabilität zu ermitteln wurde der MTT-Test durchgeführt. Vorversuche ließen eine schlechte Adhäsion der Fibroblasten auf den porösen Beschichtungen vermuten, sodass die hier verwendeten Proben für fünf Tage im Zellmedium eingelagert wurden. Das Zellmedium wurde anschließend für die Inkubation der Zellen verwendet. Dabei wurden neben dem dichten Platin als Referenz auch Silicium-Wafer und reines Medium verwendet. Letzteres wurde zu diesem Zweck fünf Tage in den Einlagerungsgefäßen gelagert.

Es wurden drei Proben angesetzt, die jeweils drei Mal vermessen wurden. Die Mittelwerte der Zellviabilitäten und ihre Standardabweichungen sind in Abbildung 113 aufgeführt und in Relation zur Zellviabilität des frischen Mediums angegeben. In der Regel wird davon ausgegangen, dass bei 75% Zellviabilität keine Cytotoxizität vorliegt. Alle im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Proben wiesen eine Zellviabilität von über 75% auf, weshalb sie als nicht Cytotoxisch eingestuft werden können. Einzig das Medium, welches für fünf Tage bei Raumtemperatur gelagert wurde war leicht cytotoxisch. Das Medium welches reinem Silicium, dichtem Platin, Pt_d-1, Pt_d-2 und Pt_e-1 für die gleiche Zeit und unter den gleichen Bedingungen ausgesetzt war, zeigt diesen Effekt nicht. Reines Medium, welches ohne vorhergegangene Lagerung verwendet wurde, diente als positiv-Kontrolle und nimmt damit den Wert von 100% an. Sowohl das blanke Platin, als auch die porösen Beschichtungen befinden sich auf einem Silicium-Wafer, welcher als Trägermaterial dient. Um auszuschließen, dass mögliche Einflüsse durch das Trägermaterial hervorgerufen wurden, wurde Silicium als Referenz eingesetzt. Als weiteres Referenzmaterial wurde dichtes Platin (auf einem Si-Wafer) verwendet, welches im Rahmen der NPpT-Synthese als Substrat verwendet wurde. Die porösen Proben weisen im Rahmen der Standardabweichungen eine ähnliche Zellviabilität wie dichtes Platin und Silicium auf.

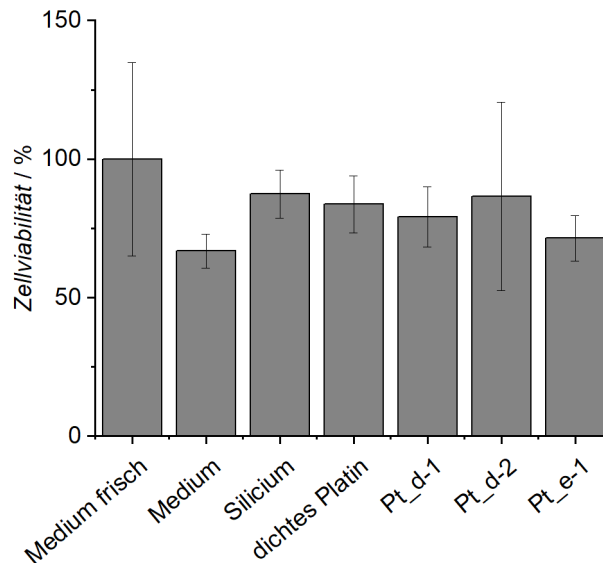


Abbildung 113: Zellviabilität, ermittelt über den MTT-Test mit NIH3T3 Fibroblasten. Die Fibroblasten wurden in Medium kultiviert, welches zuvor für 5 Tage gemeinsam mit der entsprechenden Probe inkubiert wurde. Das reine Medium wurde für 5 Tage im entsprechenden Gefäß gelagert. Das frische Medium wurde ohne vorhergegangene Lagerung eingesetzt. Als 100% ist die Zellviabilität im frischen Medium gesetzt. Von jedem Probenotypus wurden drei Ansätze auf einer 96-Well-Platte durchgeführt. Jedes Well wurde drei Mal gemessen.

Von entscheidender Bedeutung ist es, mit den porösen Systemen ähnliche Zellviabilitäten wie mit dem dichten Platin zu beobachten. Dichtes Platin findet bereits Anwendung als Elektrodenmaterial in Implantaten. Der Zellviabilitätstest zeigte, dass durch das Aufbringen der porösen Platinfilm die Zellkompatibilität des blanken Platins erhalten blieb. Dies ist insbesondere für poröse Platinsysteme von Bedeutung, da bei diesen die Gefahr besteht, dass durch die stark erhöhte Oberfläche in Zellmedien Platinkationen oder Nanopartikel freigesetzt werden können, welche cytotoxisch wirken würden. Eine Cytotoxizität der synthetisierten Beschichtungen konnte, in Bezug auf die NIH3T3 Fibroblasten, nicht beobachtet werden.

5.4.2 Spiralganglionneuronen

Das Cochlea Implantat hat den Zweck die Spiralganglionneuronen im Innenohr zu reizen. Platinkationen, welche von porösen Platinsystemen freigesetzt werden könnten, würden einen ototoxischen Effekt hervorrufen. Im vorhergegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass für Fibroblasten keine Cytotoxizität besteht. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Überlebensrate von SGNs, die mit Medium inkubiert wurden, welches für 5 Tage dichtem Platin, Pt_d-2 und Pt_e-1 ausgesetzt war. Dabei wurden drei Ansätze je Probenotypus durchgeführt und mit diesem Medium SGNs in jeweils drei Wells inkubiert. Als Positivkontrolle (PK) diente ein Medium mit $50 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ BDNF, als Negativkontrolle (NK) das reine Medium und als weitere Referenz fötales Kälberserum (engl.: *fetal calf serum*, FCS). Dem Medium der Proben wurde ebenfalls 5% FCS zugesetzt.

Die Überlebensraten der SGNs sind in Abbildung 114 abgebildet. Dabei ist erkennbar, dass das dichte Platin, Pt_d-2 und Pt_d-1 etwas unterhalb der Postivkontrolle liegen. Dies deutet

darauf hin, dass diese drei Proben keinen negativen Effekt auf die SGNs aufwiesen. Untereinander verglichen, wies die Probe Pt_d-2 etwas höhere Überlebensraten als das dichte Platin auf. Die Probe Pt_e-1 zeigte eine dem dichten Platin ähnliche Überlebensrate.

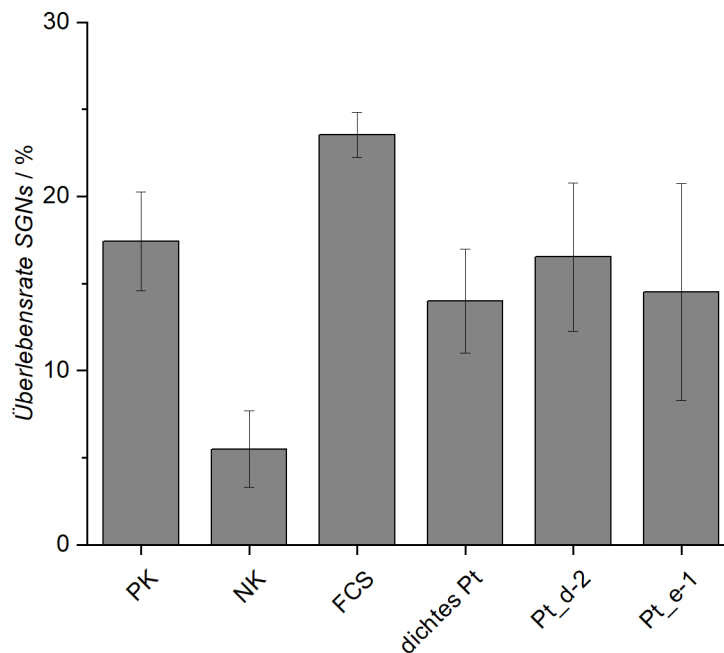


Abbildung 114: Überlebensraten der Spiralganglionneuronen. Als Positivkontrolle dient ein Medium mit $50 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ BDNF. Zum Vergleich wird ein Medium mit 10% FCS abgebildet. Die Proben enthalten außerdem ebenfalls 5% FCS.

Auch bezüglich der Spiralganglionneuronen ist es wichtig, dass die synthetisierten Beschichtungen keine geringeren Überlebensraten als das dichte Platin zeigen. Da das dichte Platin bereits als Implantatmaterial Anwendung findet. Dies ist für die Proben Pt_d-2 und Pt_e-1 der Fall. Die Probe Pt_d-1 wurde nicht untersucht, da sie jedoch aus den grundlegend gleichen Materialien besteht wie die Probe Pt_d-2, ist es wahrscheinlich, dass keine Toxizität bezüglich der SGNs besteht.

Überstände aus der BDNF-Freisetzung

Es wurden weiterhin auch Spiralganglionneuronen in den Überständen aus der BDNF Freisetzung kultiviert. Zu diesem Zweck wurden die Überstände nach 23 h verwendet. Es wurde eine Zellkultur durchgeführt, wobei jede Probe in drei Wells gegeben wurde. Neben den Überständen mit und ohne BDNF wurden außerdem SGNs mit Medium mit $50 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ als PK, in FCS und in reinem Medium als NK kultiviert. Im Gegensatz zu der vorhergegangenen Untersuchung wurde den Proben kein FCS zugesetzt.

Die ermittelten Überlebensraten sind in Abbildung 115 dargestellt. Für die Proben Pt-e-1 und Pt_d-1, sowie für das dichte Platin lagen die Überlebensraten in den Überständen ohne BDNF unterhalb der Negativkontrolle, während sie mit BDNF geringfügig oberhalb der NK lagen. Die Überstände der Probe Pt_d-2 wiesen bereits ohne BDNF ähnliche Überlebensraten wie

die NK auf, während mit BDNF die Überlebensrate erhöht war. Dabei war die Differenz aus den Überlebensraten den Überständen mit und ohne BDNF ähnlich. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3.3 überein, da dort nach 23 h ähnliche Mengen an BDNF freigesetzt wurden.

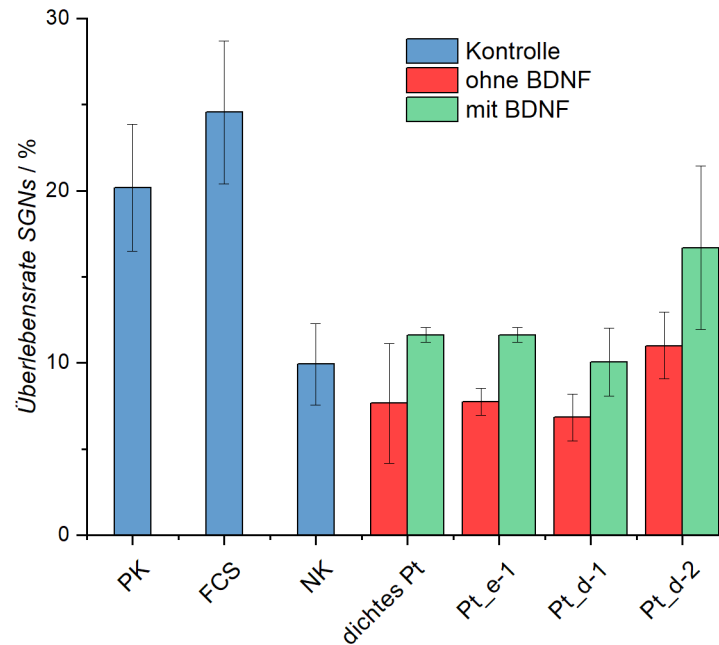


Abbildung 115: Überlebensraten der Spiralganglionneuronen. Als Positivkontrolle dient Medium mit $50 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ BDNF. Zum Vergleich ist Medium mit 10% FCS. Es wurden die Überstände aus der BDNF-Freisetzung nach 24 h verwendet. In blau sind die Kontrollen, in rot die Proben ohne BDNF und in grün die Proben mit BDNF gezeigt.

Die Erhöhung der Überlebensraten der BDNF-beinhaltenden Überstände deutet darauf hin, dass nach 24 h geringe Mengen an BDNF freigesetzt wurden, was mit dem ELISA übereinstimmt. Der vergleichsweise geringe Effekt kann durch die geringen BDNF Mengen begründet werden. Im Vergleich zu der PK mit $50 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ wiesen die Freisetzungüberstände nur eine Konzentration von etwa $25 \text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ auf. Die höheren Überlebensraten der Probe Pt_d-2 scheinen im Material begründet, wobei die genaue Ursache im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden konnte. Da es sich um einen biologischen Test handelt, der in diesem Rahmen ein Mal durchgeführt wurde, sollte diese Zellkultur wiederholt werden um das Ergebnis zu validieren.

Es wird deutlich, dass die Überlebensraten, mit Ausnahme von Pt_d-2 mit BDNF, geringer ausfallen als die zuvor in Abbildung 114 gezeigten. Dies ist zum einen auf Unterschiede im Medium zurückzuführen, während zuvor DMEM verwendet wurde, wurde hier PBS/BSA benutzt. Außerdem wurde in dieser Zelluntersuchung den Proben kein FCS zugesetzt. Von entscheidender Bedeutung ist aber auch hier wieder, dass die porösen Proben ohne BDNF keine geringere Überlebensrate zeigten als die Überstände des blanken Platins. Das bedeutet, dass die synthetisierten Beschichtungen im Vergleich zu dem Material, welches bereits in Implantaten verbaut ist, die gleiche Zellkompatibilität zeigten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung eines neuartigen Hybridmaterials, welches aus einer nanoporösen Platinstruktur (NPt) besteht, die nanoporöse Silica-Nanopartikel (NPSNPs) in ihren Poren trägt. Dieses Material sollte dabei die Eigenschaften beider Ausgangsmaterialien in sich vereinen und somit gute elektrochemische Eigenschaften, eine hohe spezifische Oberfläche, ein großes Porenvolumen und außerdem eine gute Biokompatibilität aufweisen. Die durchgeführten Arbeiten fanden dabei im Hinblick auf die Anwendung als Elektrodenbeschichtungsmaterial für das Cochlea-Implantat statt.

Der Aufbau dieses Nanokompositmaterials erfolgte so, dass Platin elektrochemisch in die Zwischenräume eines harten Templates abgeschieden wurde. Die Templatstruktur bestand aus Polystyrol-Silica-Kern-Schale-Nanopartikeln. Nach dem Entfernen des Polystyrols im Anschluss an die Platindeposition blieben zwei poröse Systeme zurück, jenes der NPSNPs und jenes des NPt, in dessen Poren die NPSNPs eingeschlossen waren. Die Platindeposition und der Einsatz von Polystyrol-Nanopartikeln als Templatmaterial sowie dessen Entfernung mittels Calcination oder Extraktion wurden bereits in vorangegangenen Arbeiten untersucht.^[32,33,109,110] Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Synthese und Charakterisierung der Kern-Schale-Partikel, welche für den Aufbau des Materials ausschlaggebend sind. Wie zuvor beschrieben weisen diese einen nanoporösen Silica-Kern sowie eine Polystyrol-Schale (PS-Schale) auf.

Die erste Synthese wurde in Anlehnung einer Kern-Schale-Nanopartikel (CSNPs) Darstellung nach ZHANG *et al.* durchgeführt.^[194] Der verwendete Kern wies dabei eine hydrophobe, polymerisierbare Oberflächenmodifikation auf, aufgrund derer dieser gemeinsam mit dem Monomer in den Micellen vorlag. Auf diese Weise wird die Modifikation in das Polymer eingebunden. Die zweite Synthese beinhaltet eine modifizierte Reaktionsführung der zuerst Behandelten. Hierbei wurde die Initiatormenge erhöht und die Reaktionszeit verringert. Um über den gesamten Zeitraum eine vollständige Dispersion der Kerne zu gewährleisten und somit kleinere Partikel zu erhalten, wurde außerdem unter dem permanenten Einfluss von Ultraschall gearbeitet. Dem dritten Synthese-Ansatz lag die Idee zugrunde, die elektrostatische Anziehung zwischen positiver Polymerpartikel- und negativer Silica-Oberfläche zu nutzen. Im ersten Schritt wurden daher Polystyrol-Nanopartikel synthetisiert, welche in einem zweiten Schritt zu einer Dispersion der NPSNPs gegeben wurden. In allen drei Ansätzen konnte die Anwesenheit von Polystyrol mittel IR-Spektroskopie festgestellt werden (S. 78, S. 80 und S. 82). Für die ersten beiden Ansätze konnten stabile Dispersionen hergestellt werden, wobei die Partikel einen vergrößerten mittleren hydrodynamischen Durchmesser im Vergleich zu den verwendeten Kernen und ein positives Zeta-Potential aufwiesen (S. 79 und S. 80). Anhand

von TEM-Aufnahmen konnte in beiden Fällen eine große Varianz der Partikeldurchmesser ausgemacht werden wobei auch Durchmesser mit bis zu 500 nm beobachtet werden konnten (S. 79 und S. 81). Für die CSNPs aus der dritten Synthese konnte im Rahmen der DLS-Untersuchung eine Segregation in freie PS-Partikel und Silica-Agglomerate bzw. -Aggregate beobachtet werden, welche weiterhin über TEM Aufnahmen bestätigt wurde (S. 83ff).

Aufgrund der starken Diversität in Größe und Kernanzahl der in diesen drei Synthesen dargestellten Partikel sind diese nicht als Templatpartikel für die Deposition eines Platinfilms geeignet. Einzelne Partikel könnten die Dicke der Elektrodenbeschichtung überschreiten, wodurch es lediglich zu der Bildung offener Kavitäten käme, jedoch kein Porensystem erzeugt würde. Außerdem lägen die NPSNPs ungleichmäßig verteilt vor, was ausgeprägte Inhomogenitäten in der Beschichtung zur Folge hätte und sich wahrscheinlich auch in dem Einlagerungs- und Freisetzungsverhalten von Wirkstoffen widerspiegeln würde. Um kleinere Partikel zu erhalten könnte für die Synthesen der ersten beiden Partikel die Tensidkonzentration variiert werden. Gemäß der Theorie der Miniemulsionspolymerisation würden dabei entweder kleinere oder größere Tensidmengen das gewünschte Ergebnis liefern.^[194] Im Rahmen der dritten Synthese könnten NPSNPs mit polymerisierbaren Oberflächengruppen verwendet werden, die an die Polystyrol-Nanopartikel binden, sodass keine Segregation mehr möglich wäre.

Da die zuvor erläuterten Synthesen nicht die erforderlichen Partikelsysteme lieferten, wurde ein weiterer Synthese-Ansatz verfolgt, in welchem eine zweite Art nanoporöses Silica als Kern verwendet wurde. Dieses wurde gemäß einer Route nach NANDIYANTO *et al.* dargestellt.^[160] Diese NPSNPs enthielten in ihrem Porensystem bereits Polystyrol, welches im Rahmen der Synthese als Porogen diente. Im Verlauf der anschließenden Kern-Schale-Reaktion konnte sich das Monomer Styrol in dem bereits vorliegenden Polymer lösen und dort polymerisieren. Es wird angenommen, dass dadurch die Polymerisation in den Poren des Silicas begann und sich nach außen hin fortsetzte, sodass dort eine Schale um den Kern gebildet wurde. Eine zweite Möglichkeit ist, dass auch in der Lösung freie Polymerpartikel gebildet wurden, die mit dem reaktiven Polymer in den Poren eine Bindung eingehen konnten und somit an die Außenseite der Kerne gebunden wurden. Der Synthese wurde CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) als Stabilisator zugesetzt. Das Tensid bildete Micellen um die Partikel und erzeugt durch die positive Eigenladung ein stark positives Zetapotential. Als Radikalinitiator wurde AIBA (2,2'-Azobis(2-methyl-propiondiamidin)dihydrochlorid) verwendet. Mit dem Ziel, Partikel mit unterschiedlich großen Polymerhüllen zu synthetisieren, wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt. Der erste wies eine geringe Initiator- und Monomerkonzentration auf (bezeichnet als CSNPs_d-1), während bei dem zweiten beide Konzentrationen erhöht waren (bezeichnet als CSNPs_d-2) (S. 50ff). Die Konzentrationen wurden dabei so gewählt, dass die entstehenden Partikel während der Aufarbeitung nicht

koaleszierten. In beiden Fällen konnte die Anwesenheit von Polystyrol mithilfe des IR-Spektrums bewiesen werden, wobei die Intensitäten der Schwingungsbanden des Polystyrols bei den CSNPs_d-2 erhöht waren (S. 86).

Anhand von DLS-Messungen (S. 87ff), TEM-Aufnahmen (S. 91ff) und TG-Messungen (S. 92) konnten bei der Probe CSNPs_d-2 größere Partikel als bei der Probe CSNPs_d-1 ausgemacht werden, die außerdem auch einen höheren organischen Bestandteil aufwiesen. Beide Partikel zeigten, unabhängig vom pH-Wert, eine stabile Dispersion mit einem weitestgehend konstanten Zeta-Potential und hydrodynamischen Durchmesser (S. 90ff). Physisorptionsuntersuchungen mit Stickstoff zeigten in beiden Fällen nach der Anbindung des Polystyrols kein zugängliches Porenvolumen mehr (S. 94). Beide Partikelspezies konnten gefriergetrocknet und erneut dispergiert werden, wobei dies für CSNPs_d-1 mit einer geringfügigen Vergrößerung des hydrodynamischen Durchmessers einherging, was auf die Bildung von Aggregaten schließen lässt, während bei den CSNPs_d-2-Partikeln eine Verkleinerung auftrat, die wiederum in einer Schrumpfung des Polymers beim Trocknen begründet sein kann (S. 89). Im Hinblick auf die Verwendung als Templatmaterial wurde weiterhin die Möglichkeit untersucht, das Polystyrol durch eine Extraktion und Calcination aus den Partikeln zu entfernen. Im Anschluss an die Extraktion blieben etwa 10% des organischen Materials in den Partikeln zurück, während bei der Calcination nahezu alle organischen Bestandteile entfernt wurden (S. 94ff).

Im Rahmen der vierten Templatsynthese war es somit möglich, zwei Templatpartikel mit unterschiedlichen Polymeranteilen darzustellen. Diese zeigen auf den TEM-Aufnahmen im eingetrockneten Zustand Bereiche mit großen Aggregate oder Agglomerate. Zwar sollte die Größe der Templatpartikel nicht die Dicke des Platinfilms überschreiten, da in den Templataggregaten oder -agglomeraten jedoch ausreichend Kavitäten vorliegen, ist es im Rahmen der Platindeposition möglich, dass poröse Strukturen abgeschieden werden können. Weitere Untersuchungen könnten sich mit der Synthese von Templatpartikeln mit veränderten Polymeranteilen beschäftigen.

Zum Aufbau des Templatsystems wurde die Methode des kontrollierten Eintrocknens angewandt, wobei 150 µL einer Dispersion für drei Tage bei Raumtemperatur und etwa 50% Luftfeuchtigkeit auf dem Substrat eingetrocknet wurden. Als Substrate wurden Silicium-Waferstücke verwendet, die eine 100 nm dicke Platinschicht aufwiesen. Im Anschluss wurde die elektrochemische Deposition von Platin mit einem gepulsten Potential und Hexachloroplatinsäure als Vorläuferverbindung durchgeführt.

Neben den Dispersionen der Proben CSNPs_d-1 und CSNPs_d-2 wurden als Referenz Polystyrol-Nanopartikel genutzt. Die Analyse dieser Polystyrol-Nanopartikel (PSNPs) zeigte, dass sie eine Größe von etwa 40 nm aufwiesen, stabile Dispersionen bildeten und ein positives

Zeta-Potential besaßen (S. 76ff). Die Trocknungsbedingungen wurden variiert, wobei sich nur geringe Unterschiede ergaben, weswegen mit den zuvor genannten Bedingungen gearbeitet wurde (S. 123ff). Für die Platinsysteme, denen die CSNPs und PSNPs zugrunde lagen, wurden sowohl die Calcination als auch die Extraktion als Aufreinigungsmethoden untersucht. Im Hinblick auf die elektrochemischen Eigenschaften konnten dabei nur geringfügige Unterschiede festgestellt werden (S. 126). Als primäre Methode diente in dieser Arbeit die Extraktion.

Die porösen Platinsysteme, die mittels der CSNPs_{d-1} (Pt_{d-1}), CSNPs_{d-2} (Pt_{d-2}) und PSNPs (Pt_{e-1}) erzeugt wurden, wiesen dem blanken Platin gegenüber erhöhte elektrochemisch aktive Oberflächen auf, die sich im Bereich zwischen 50 cm² bis 60 cm² aktiver Oberfläche pro Quadratcentimeter Beschichtung bewegten (S. 101, S. 107 und S. 113). Einhergehend mit der erhöhten aktiven Oberfläche war auch der Betrag der Impedanz im niederfrequenten Bereich verringert. Anhand von REM-Aufnahmen war es möglich die NPSNPs im Porensystem der Beschichtungen auszumachen. Für die Probe Pt_{d-1} lag eine große Menge Silica vor, während die Poren des Platins klein ausfielen (S. 111). Bei der Probe Pt_{d-2} lagen wenige, vereinzelt NPSNPs in vergleichsweise großen Platinporen vor (S. 117) und bei der Probe Pt_{e-1} konnte nur das poröse Platin beobachtet werden (S. 103). Je mehr Silica-Partikel im Platinsystem vorlagen, desto hydrophiler war die Beschichtung, wobei selbst bei einem hohen Anteil der Silica-Partikel die Beschichtung nur mäßig hydrophil und ohne NPSNPs hydrophob war (S.103, S. 111 und S. 118). Physisorptionsuntersuchungen mit Krypton zeigten eine zunehmende BET-Oberfläche mit steigender Menge an NPSNPs: 110 cm²·cm⁻² für Pt_{d-1}, 70 cm²·cm⁻² für Pt_{d-2} und 30 cm²·cm⁻² für Pt_{e-1}. Es war erkennbar, dass, wenn keine NPSNPs vorlagen, die BET-Oberfläche in einer ähnlichen Dimension lag wie die elektrochemisch aktive Oberfläche, diese bei Anwesenheit von NPSNPs aber deutlich überstieg. Aus den Porenvolumina der Proben Pt_{d-1} und Pt_{d-2} und dem der extrahierten NPSNPs wurden theoretische Silica-Massen pro beschichteter Fläche berechnet: Für Pt_{d-1} ergab sich ein Wert von 6.9 µg·cm⁻² und für Pt_{d-2} ein Wert von 3.5 µg·cm⁻². Eine vergleichende Zusammenfassung dieser Messdaten findet sich in Abschnitt 5.2.4 (S. 120ff) wieder.

Die Ergebnisse zeigen die erfolgreiche Synthese des gewünschten Nanokompositsystems aus porösem Platin und nanoporösen Silica-Nanopartikeln. Die elektrochemischen Eigenschaften waren aufgrund der Porosität des Materials gegenüber denen des dichten Platins verbessert und zeigten geringfügige Unterschiede im Vergleich zum porösem Platin ohne NPSNPs. Aufgrund der Anwesenheit der NPSNPs konnte eine Vergrößerung der BET-Oberfläche beobachtet werden. Hinsichtlich der Verwendung als Elektrodenmaterial für das Cochlea-Implantat sollten weitere Methoden zur Aufbringung der Templatstruktur untersucht werden, ein Prozess, der ansonsten als zeitlich limitierend gelten muss. Insbesondere Dip-Beschichten

oder Sprüh-Beschichten sind Methoden, die es zu untersuchen gilt. Letzteres wäre dabei auch nicht nur auf planare Flächen beschränkt, sondern kann auch bei komplexeren Geometrien Anwendung finden.

Die drei aufgebauten porösen Systeme wurden hinsichtlich ihres Freisetzungsverhaltens bezüglich Methylenblau (MB), Dexamethasonphosphat (DMP) und BDNF (engl.: *brain derived neurotrophic factor*) untersucht. Bei der Verwendung von Methylenblau (S. 128ff) oder Dexamethasonphosphat (S. 130ff) konnte festgestellt werden, dass nahezu die vollständige Menge der jeweiligen Substanz bereits beim Waschen der Proben abgegeben wurden. Die Mengen der Stoffe, die im Anschluss an die Waschschriffe noch freigesetzt werden konnten, bewegten sich in beiden Fällen unterhalb der Nachweisgrenze. Bei DMP lagen die ermittelten Mengen aus den Waschlösungen ebenfalls unterhalb der Nachweisgrenze. Der Grund dafür kann in dem geringen Anteil an NPSNPs in den Porensystemen liegen. Aus vorangegangenen Arbeiten in der Arbeitsgruppe BEHRENS ergibt sich, dass unmodifizierte Silica etwa $1.24 \mu\text{g}_{\text{DMP}}/\text{mg}_{\text{NPSNPs}}$ über einen Zeitraum von 12 Tagen abgibt.^[219] Demnach würden die Silica-Nanopartikel in den Platinbeschichtungen $4 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $10 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ abgeben. Diese Mengen sind zu gering, um verlässlich detektiert zu werden. Dennoch können solche geringen Mengen bereits einen therapeutischen Effekt im Innenohr erzielen: Beispielsweise hat bereits eine Konzentration von $0.39 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ Dexamethason einen positiven Einfluss auf die Viabilität von SGNs.^[71] Für das Methylenblau zeigten die während des Waschprozesses freigesetzten Mengen, dass die Probe Pt_d-1 die größten Mengen eingelagert hatte, gefolgt von Pt_d-2 und Pt_e-1. Das dichte Platin gab die geringsten Mengen ab. Der Großteil des Farbstoffes wurde im Rahmen des Waschprozesses freigesetzt, dementsprechend könnte es sich um einen *initial burst release* handeln.

Bei der Einlagerung und Freisetzung von BDNF (S. 134ff) konnten keine Unterschiede zwischen den Proben und dem blanken Platin gezeigt werden. Da die Waschlösung des blanken Platins die höchste Menge des Wachstumsfaktors aufwies, begünstigen möglicherweise die nanoporösen Platinsysteme aufgrund ihrer Hydrophobizität eine Denaturierung des BDNF, so dass der ELISA nicht mehr anspricht. Die nanoporösen Systeme könnten außerdem Rückstände von Pt(IV)-Ionen aus dem Elektrolyten enthalten. Der Einfluss der Pt(IV)-Ionenkonzentration auf die im Rahmen des ELISAs detektierte BDNF-Menge wurde untersucht, wobei keine Veränderung festgestellt werden konnte. Auch besteht die Möglichkeit, dass nach der Extraktion organische Reste zurückblieben, die mit dem BDNF reagieren oder eine inaktive Faltung des Proteins hervorrufen könnten.

Mögliche Vorgehensweisen um größere Mengen an Wirkstoff laden und freisetzen zu können und das Beladungs- und Freisetzungverhalten zu beeinflussen wären die Synthese dickerer Beschichtungen und die chemische Modifizierung der NPSNPs im Platin. Ersteres sollte die eingelagerte Wirkstoffmenge erhöhen. Die spezifische Oberfläche sollte proportional zu der

Schichtdicke ansteigen, wenn die Porosität unverändert bleibt. Zu diesem Zweck sollte auch das Aufbringen dickerer Templatstrukturen untersucht werden. Eine Modifikation des Silicas kann zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Wirkstoff und der Wirtsubstanz führen. Dies kann einerseits ebenfalls die eingelagerte Wirkstoffmenge erhöhen, aber auch die Abgabe wieder verlangsamen. Die Modifizierung der NPSNPs kann entweder post-synthetisch oder bereits vor der Platin-Deposition erfolgen. Für den letzteren Fall gibt es bereits vielversprechende Vorarbeiten, die gezeigt haben, dass auch dann noch die Bildung der Kern-Schale-Nanopartikel noch möglich ist.^[218] Insbesondere im Hinblick auf die letzte Methode ist eine Extraktion im Vergleich zur Calcination der Beschichtungen als Aufreinigungsmethode sinnvoll, da so die organischen Modifikationen erhalten bleiben. Weitere Arbeiten sollten sich weiterhin damit beschäftigen eine vollständige Extraktion zu erreichen um mögliche Einflüsse von Templatrückständen auf die Wirkstoffe auszuschließen.

Der letzte Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit dem Verhalten der Beschichtungen als Biomaterial. Zu diesem Zweck wurden die Proben in Zellkulturmedium inkubiert und sowohl NIH3T3-Fibroblasten als auch Spiralganglionneuronen mit diesen Überständen behandelt. Bezüglich der Fibroblasten konnte keine Cytotoxizität festgestellt werden. Auch die Untersuchungen an den Spiralganglionneuronen zeigten, auch im Vergleich zum dichten Platin, keine negative Auswirkung der Materialien. Die porösen Beschichtungen sind, im Rahmen der Untersuchungen, biokompatibel. Es wurden außerdem SGNs mit Überständen nach einem Tag aus der Freisetzung von BDNF kultiviert. Dabei zeigte sich bei allen Proben eine erhöhte Überlebensrate in Anwesenheit des BDNFs, jedoch unterschied diese sich nicht von der, die durch das dichte Platin mit BDNF hervorgerufen wurde. Diese Ergebnisse decken sich mit jenen aus den Freisetzungsversuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche Möglichkeiten untersucht, Kern-Schale-Templatpartikel zu synthetisieren. Dabei wurde die zuletzt beschriebene Methode erfolgreich für den Aufbau von porösen Platinsystemen verwendet. Es konnte anhand von REM-Aufnahmen eine Anwesenheit von nanoporösen Silica-Nanopartikeln in den Poren des Materials bestätigt werden. Außerdem konnte eine erhöhte spezifische Oberfläche detektiert werden, während die elektrochemischen Eigenschaften denen des porösen Platins ohne Silica-Nanopartikel entsprachen. Im Rahmen der Freisetzungsuntersuchungen konnten nur geringe Mengen Wirkstoff detektiert werden, die in einem *initial burst release* abgegeben wurden. Das geschaffene duale Nanoporensystem hatte keinen cytotoxischen Effekt auf Fibroblasten und die Überlebensrate von Spiralganglion-Neuronen entsprach der, die auch mit dichtem Platin beobachtet werden konnte. Insgesamt konnten die gewünschten Eigenschaften mit Ausnahme der kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen realisiert werden. Dieses Ziel lässt sich aber wahrscheinlich durch dickere Beschichtungen oder durch gezielte Modifizierung der Silica-Partikel erreichen. Darüber hinaus ist eine elektrophoretische *on demand* Freisetzung mit

Dexamethasonphosphat oder anderen geladenen Wirkstoffen denkbar, wodurch die abgegebene Wirkstoffmenge dem Bedarf angepasst werden könnte.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Nanokomposit aus NPpT und NPSNPs ist ein potentielles Material für ein Implantat-assoziiertes Freisetzungssystem. Der Vorteil dieses Systems liegt in der Abwesenheit zusätzlicher Bauelemente, die möglicherweise eine höhere Ausfallrate oder ein erhöhtes Infektionsrisiko nach sich zögen und dass die zugrundeliegenden Materialien (Platin und Silica) bereits Anwendung als Implantatmaterial finden. Außerdem besteht die Möglichkeit, lokal Wirkstoffe in der Cochlea freizusetzen und einen therapeutischen Effekt ohne systemische Nebenwirkungen zu erzielen. Das vorgestellte Kompositmaterial ist stabil, gut modifizierbar und dadurch vielfältig einsetzbar sein, darüber hinaus sollten sich die Materialeigenschaften auch bei hohen eingelagerten Wirkstoffmengen nicht ändern, wie es bei Polymeren der Fall wäre. Aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften des vorgestellten Nanokomposits konnte dieses Anfang 2020 patentiert werden.^[45] Durch weitere Arbeiten können die Eigenschaften der synthetisierten Beschichtungen optimiert werden und somit ein potentiell vielfältiges Biomaterial aus nanoporösen Silica-Nanopartikeln und nanoporösem Platin bieten.

Darüber hinaus könnte ein solches Kompositmaterial auch in Bereichen der Katalyse oder Sensorik angewandt werden. Bei einer Sensoranwendung könnte durch geeignete Modifikationen der NPSNPs eine Akkumulation des Analyten in der Nähe des Partikels erfolgen. Bei ausreichend geringer Distanz zum Platin wird eine Veränderung der elektrochemischen Doppelschicht erzeugt, welche sich in der Impedanz des Kompositmaterials niederschlagen würde. Nanoporöse Platinmaterialien bieten eine hohe spezifische Oberfläche und auch eine Vielzahl zugänglicher katalytisch aktiver Zentren. Aufgrund dessen finden sie bereits in vielen katalytischen Prozessen Anwendung. Die Anwesenheit der NPSNPs im Porensystem bietet zum einen den Vorteil, dass eine geeignete Oberflächenmodifikation eine Anreicherung des Reaktanten nach sich ziehen kann, zum anderen besteht auch die Möglichkeit, Co-Katalysatoren anzubinden und zu nutzen, ohne dass diese aufwendig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden müssen.

7 Literatur

- [1] R. Jütte, *Geschichte der Sinne: von der Antike bis zum Cyberspace*, C.H.Beck OHG, München, **2000**.
- [2] O. B. Wie, A. H. Pripp, O. Tvette, *Ann. Otol. Rhinol. Laryngol.* **2010**, *119*, 772–781.
- [3] C. Wrobel, A. Dieter, A. Huet, D. Keppeler, C. J. Duque-Afonso, C. Vogl, G. Hoch, M. Jeschke, T. Moser, *Sci. Transl. Med.* **2018**, *10*, eaao0540.
- [4] <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/deafness-and-hearing-loss#>,
Abgerufen am 15.01.2020
- [5] *Daten und Fakten: Ergebnisse der Studie »Gesundheit in Deutschland Aktuell 2010«.* Beiträge zur Gesundheitsberichterstattung des Bundes., Robert Koch-Institut, Berlin, **2012**.
- [6] T. Lenarz, *Cochlea-Implantat*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- [7] T. Lenarz, H.-G. Boenninghaus, *Hals-Nasen-Ohren-Heilkunde*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [8] R. F. Schmidt, Ed., *Neuro- und Sinnesphysiologie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1995**.
- [9] E. Skudrzyk, *Die Grundlagen der Akustik*, Springer Vienna, Vienna, **1954**.
- [10] B. J. Copeland, H. C. Pillsbury, *Annu. Rev. Med.* **2004**, *55*, 157–167.
- [11] S. B. Shibata, S. R. Cortez, L. A. Beyer, J. A. Wiler, A. Di Polo, B. E. Pfungst, Y. Raphael, *Exp. Neurol.* **2010**, *223*, 464–472.
- [12] S. B. Shibata, C. L. Budenz, S. A. Bowling, B. E. Pfungst, Y. Raphael, *Hear. Res.* **2011**, *281*, 56–64.
- [13] L. M. Friesen, R. V. Shannon, D. Baskent, X. Wang, *J. Acoust. Soc. Am.* **2001**, *110*, 1150.
- [14] J. Stieghorst, K. Tegtmeier, P. Aliuos, H. Zernetsch, B. Glasmacher, T. Doll, *Phys. status solidi* **2014**, *211*, 1455–1461.
- [15] <https://www.mdr.de/selbstbestimmt/stichwort-cochlea-hersteller-patienten100.html>,
Abgerufen am 15.01.2020
- [16] W. Nogueira, L. Litvak, B. Edler, J. Ostermann, A. Büchner, *EURASIP J. Adv. Signal Process.* **2009**, *2009*, 531213.
- [17] M. Buhl, A. Warzybok, M. R. Schädler, T. Lenarz, O. Majdani, B. Kollmeier, *Int. J. Audiol.* **2019**, *58*, 231–245.
- [18] J. Stieghorst, T. Doll, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **2016**, *63*, 2294–2300.
- [19] J. A. Chikar, J. L. Hendricks, S. M. Richardson-Burns, Y. Raphael, B. E. Pfungst, D. C. Martin, *Biomaterials* **2012**, *33*, 1982–1990.
- [20] H. Staecker, C. Jolly, C. Garnham, *Drug Discov. Today* **2010**, *15*, 314–321.
- [21] A. A. McCall, E. E. L. Swan, J. T. Borenstein, W. F. Sewell, S. G. Kujawa, M. J. McKenna, *Ear Hear.* **2010**, *31*, 156–165.
- [22] Y. Gao, A. E. Kaziem, Y. Zhang, Y. Xiao, S. He, J. Li, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *255*, 15–22.
- [23] K. Möller, T. Bein, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 371–388.
- [24] A. Agostini, L. Mondragón, C. Coll, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F.

- Sancenón, J. Soto, E. Pérez-Payá, P. Amorós, *ChemistryOpen* **2012**, *1*, 17–20.
- [25] I. Candel, E. Aznar, L. Mondragón, C. de la Torre, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, M. D. Marcos, P. Amorós, C. Guillem, E. Pérez-Payá, *Nanoscale* **2012**, *4*, 7237.
- [26] M. Jahns, Nanoporöse Organosilica-Materialien für biomedizinische Anwendungen, Leibniz Universität Hannover, **2019**.
- [27] N. Schmidt, Entwicklung von auf nanoporösen Silica-Nanopartikeln basierenden Implantat-assoziierten Freisetzungssystemen für Wachstumsfaktoren, Leibniz Universität Hannover, **2019**.
- [28] M. Leber, R. Bhandari, J. Mize, D. J. Warren, M. M. H. Shandhi, F. Solzbacher, S. Negi, *Biomed. Microdevices* **2017**, *19*, 62.
- [29] S. Mailley, M. Hyland, P. Mailley, J. A. McLaughlin, E. T. McAdams, *Bioelectrochem.* **2004**, *63*, 359–364.
- [30] B. Zhao, M. M. Collinson, *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *684*, 53–59.
- [31] S. Ben-Ali, D. A. Cook, S. A. . Evans, A. Thienpont, P. N. Bartlett, A. Kuhn, *Electrochem. commun.* **2003**, *5*, 747–751.
- [32] K. D. Kreisköther, Dissertation in Anfertigung, Leibniz Universität Hannover
- [33] Y. Liu, J. Chen, V. Misoska, G. F. Swiegers, G. G. Wallace, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 2887–2890.
- [34] O.-H. Kim, Y.-H. Cho, S. H. Kang, H.-Y. Park, M. Kim, J. W. Lim, D. Y. Chung, M. J. Lee, H. Choe, Y.-E. Sung, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2473.
- [35] M. M. Bruno, E. A. Franceschini, F. A. Viva, Y. R. J. Thomas, H. R. Corti, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 14911–14919.
- [36] K.-S. Choi, E. W. McFarland, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2018–2021.
- [37] C. Boehler, C. Kleber, N. Martini, Y. Xie, I. Dryg, T. Stieglitz, U. G. Hofmann, M. Asplund, *Biomaterials* **2017**, *129*, 176–187.
- [38] R. T. Richardson, A. K. Wise, B. C. Thompson, B. O. Flynn, P. J. Atkinson, N. J. Fretwell, J. B. Fallon, G. G. Wallace, R. K. Shepherd, G. M. Clark, *Biomaterials* **2009**, *30*, 2614–2624.
- [39] Z. Yue, S. E. Moulton, M. Cook, S. O’Leary, G. G. Wallace, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 559–569.
- [40] F. Tan, P. Walshe, L. Viani, M. Al-Rubeai, *Trends Biotechnol.* **2013**, *31*, 678–687.
- [41] C. Boehler, F. Oberueber, S. Schlabach, T. Stieglitz, M. Asplund, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 189–197.
- [42] G. Paasche, P. Gibson, T. Averbeck, H. Becker, T. Lenarz, T. Stöver, *Otol. Neurotol.* **2003**, *24*, 222–227.
- [43] J. C. Williams, M. M. Holecko, S. P. Massia, P. Rousche, D. R. Kipke, *J. Neural Eng.* **2005**, *2*, L23–L28.
- [44] C. Jolly, C. Garnham, H. Mirzadeh, E. Truy, A. Martini, J. Kiefer, S. Braun, in *Cochlear Implant. Hear. Preserv.*, KARGER, Basel, **2009**. 28–42.
- [45] P. Behrens, H. Schwarz, K. D. Kreisköther, T.-J. Pinkvos, *Hybridsystem mit nanoporösen Nanopartikeln in einer Edelmetallstruktur und Verfahren zur Herstellung hiervon sowie dessen Verwendung*, **2020**, WO 2020/021075 A1.
- [46] <https://www.planet-schule.de/wissenspool/total-phaenomenal-sinne/inhalt/hintergrund/der-hoersinn/mensch.html#kapitel01>, **Abgerufen am 15.01.2020**
- [47] http://hno.charite.de/behandlung/cochlea_implantate_hoerimplantate/das_cochlea

_implantat/, **Abgerufen am 15.01.2020**

- [48] H. Rask-Andersen, W. Liu, E. Erixon, A. Kinnefors, K. Pfaller, A. Schrott-Fischer, R. Glueckert, *Anat. Rec. Adv. Integr. Anat. Evol. Biol.* **2012**, 295, 1791–1811.
- [49] Y. Kataoka, H. Ohmori, *J. Physiol.* **1994**, 477, 403–414.
- [50] H. Skarżyński, A. Lorens, A. Piotrowska, R. Podskarbi-Fayette, *Audiol. Neurotol.* **2009**, 14, 39–45.
- [51] Y.-Y. Kong, R. Cruz, J. A. Jones, F.-G. Zeng, *Ear Hear.* **2004**, 25, 173–185.
- [52] R. L. Snyder, J. C. Middlebrooks, B. H. Bonham, *Hear. Res.* **2008**, 235, 23–38.
- [53] H. Skarzynski, A. Lorens, M. Matusiak, M. Porowski, P. H. Skarzynski, C. J. James, *Audiol. Neurotol.* **2012**, 17, 82–91.
- [54] medel.de, **Abgerufen am 15.01.2019**
- [55] M. Gani, G. Valentini, A. Sigrist, M.-I. Kós, C. Boëx, *J. Assoc. Res. Otolaryngol.* **2007**, 8, 69–83.
- [56] M. F. Dorman, P. C. Loizou, J. Fitzke, Z. Tu, *J. Acoust. Soc. Am.* **1998**, 104, 3583–3585.
- [57] H. Skarzynski, A. Lorens, in *Cochlear Implant. Hear. Preserv.*, KARGER, Basel, **2009**, 135–143.
- [58] W. Nogueira, A. Katai, T. Harczos, F. Klefenz, A. Buechner, B. Edler, in *2007 29th Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. Soc.*, IEEE, **2007**, pp. 4127–4130.
- [59] T. Harczos, G. Szepannek, A. Katai, F. Klefenz, in *2006 IEEE Biomed. Circuits Syst. Conf.*, IEEE, **2006**, pp. 69–72.
- [60] M. R. Schädler, A. Warzybok, S. D. Ewert, B. Kollmeier, *J. Acoust. Soc. Am.* **2016**, 139, 2708–2722.
- [61] B. Krüger, A. Büchner, W. Nogueira, *Hear. Res.* **2017**, 353, 185–196.
- [62] G. Berding, F. Wilke, T. Rode, C. Haense, G. Joseph, G. J. Meyer, M. Mamach, M. Lenarz, L. Geworski, F. M. Bengel, *PLoS One* **2015**, 10, e0128743.
- [63] S. Haumann, G. Bauernfeind, M. J. Teschner, I. Schierholz, M. G. Bleichner, A. Büchner, T. Lenarz, *J. Neural Eng.* **2019**, 16, 056008.
- [64] M. G. Bleichner, S. Debener, *Front. Hum. Neurosci.* **2017**, 11, 1–14.
- [65] I. Wille, Dissertation in Anfertigung, Leibniz Universität Hannover
- [66] N. Burbliès, Dissertation in Anfertigung, Leibniz Universität Hannover
- [67] A. N. Salt, S. K. Plontke, *Audiol. Neurotol.* **2009**, 14, 350–360.
- [68] A. N. Salt, S. K. R. Plontke, *Drug Discov. Today* **2005**, 10, 1299–1306.
- [69] E. E. L. Swan, M. J. Mescher, W. F. Sewell, S. L. Tao, J. T. Borenstein, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, 60, 1583–1599.
- [70] S. Krenzlin, C. Vincent, L. Munzke, D. Gnansia, J. Siepmann, F. Siepmann, *J. Control. Release* **2012**, 159, 60–68.
- [71] A. Bohl, H. W. Rohm, P. Ceschi, G. Paasche, A. Hahn, S. Barcikowski, T. Lenarz, T. Stöver, H.-W. Pau, K.-P. Schmitz, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2012**, 23, 2151–2162.
- [72] A. A. Eshraghi, J. He, C. H. Mou, M. Polak, A. Zine, C. Bonny, T. J. Balkany, T. R. Van De Water, *Otol. Neurotol.* **2006**, 27, 504–511.
- [73] T. Endo, T. Nakagawa, T. Kita, F. Iguchi, T.-S. Kim, T. Tamura, K. Iwai, Y. Tabata, J. Ito, *Laryngoscope* **2005**, 115, 2016–2020.

- [74] A. Kloke, F. von Stetten, R. Zengerle, S. Kerzenmacher, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4976–5008.
- [75] R. Szamocki, A. Velichko, C. Holzapfel, F. Mücklich, S. Ravaine, P. Garrigue, N. Sojic, R. Hempelmann, A. Kuhn, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 533–539.
- [76] R. Szamocki, S. Reculosa, S. Ravaine, P. N. Bartlett, A. Kuhn, R. Hempelmann, *Angew. Chemie* **2006**, *118*, 1340–1344.
- [77] X. Chen, Y. Wang, J. Zhou, W. Yan, X. Li, J. Zhu, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 2133–2140.
- [78] C. Li, H. Wang, Y. Yamauchi, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 2242–2246.
- [79] S. H. Kim, J. B. Choi, Q. N. Nguyen, J. M. Lee, S. Park, T. D. Chung, J. Y. Byun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5782.
- [80] M. Bockaj, B. Fung, M. Tsoulis, W. G. Foster, L. Soleymani, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 8561–8566.
- [81] C. H. Wang, C. Yang, Y. Y. Song, W. Gao, X. H. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1267–1275.
- [82] L. Lu, A. Eychmüller, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 244–253.
- [83] S. Xiao, F. Xiao, Y. Hu, S. Yuan, S. Wang, L. Qian, Y. Liu, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1–5.
- [84] Y. Ding, J. Erlebacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7772–7773.
- [85] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [86] R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. X. Wang, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, J. A. Valerio, F. Uribe, *Top. Catal.* **2007**, *46*, 249–262.
- [87] L. Wang, Y. Yamauchi, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3562–3569.
- [88] D. Yang, S. Sun, H. Meng, J.-P. Dodelet, E. Sacher, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4677–4681.
- [89] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *Nature* **2001**, *410*, 450–453.
- [90] H. Liu, P. He, Z. Li, J. Li, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2167–2173.
- [91] Q. Xu, L. Yin, C. Hou, X. Liu, X. Hu, *Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *173*, 716–723.
- [92] H.-J. Jin, D. Kramer, Y. Ivanisenko, J. Weissmüller, *Adv. Eng. Mater.* **2007**, *9*, 849–854.
- [93] U. Gebhardt, J. R. Rao, G. J. Richter, *J. Appl. Electrochem.* **1976**, *6*, 127–134.
- [94] H. Galinski, T. Ryll, L. Schlagenhauf, F. Rechberger, S. Ying, L. J. Gauckler, F. C. F. Mornaghini, Y. Ries, R. Spolenak, M. Döbeli, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 225503.
- [95] H.-J. Jin, X.-L. Wang, S. Parida, K. Wang, M. Seo, J. Weissmüller, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 187–194.
- [96] C. Xu, R. Wang, M. Chen, Y. Zhang, Y. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 239–246.
- [97] H. Li, A. Misra, J. K. Baldwin, S. T. Picraux, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 201902.
- [98] W. Huang, M. Wang, J. Zheng, Z. Li, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1800–1805.
- [99] Y. Li, W.-Z. Jia, Y.-Y. Song, X.-H. Xia, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5758–5764.
- [100] A. Lintanf, R. Neagu, E. Djurado, *Solid State Ionics* **2007**, *177*, 3491–3499.
- [101] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1134–1141.

- [102] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, M. Parent, W. H. Smyrl, A. Stein, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1003–1006.
- [103] S. J. Cho, J. Ouyang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8519–8526.
- [104] Y. Yamauchi, A. Tonegawa, M. Komatsu, H. Wang, L. Wang, Y. Nemoto, N. Suzuki, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5100–5109.
- [105] Y. Li, Y.-Y. Song, C. Yang, X.-H. Xia, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 981–988.
- [106] G. Zhang, S. Sun, M. Cai, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1526.
- [107] R. Lo Nigro, G. Malandrino, P. Fiorenza, I. L. Fragalà, *ACS Nano* **2007**, *1*, 183–190.
- [108] C. Lellig, W. Härtl, J. Wagner, R. Hempelmann, *Angew. Chemie* **2002**, *114*, 108–110.
- [109] P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, P. R. Birkin, M. a. Ghanem, M. C. Netti, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2199–2208.
- [110] O. D. Velev, P. M. Tessier, a. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *Nature* **1999**, *401*, 548.
- [111] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li, U. Gösele, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 582–586.
- [112] S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, S. Mann, *Nature* **1997**, *385*, 420–423.
- [113] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, L. E. Scriven, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1393–1399.
- [114] T. S. Eagleton, P. C. Searson, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5027–5032.
- [115] F. Yan, W. A. Goedel, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 911–915.
- [116] P. Jiang, G. N. Ostojic, R. Narat, D. M. Mittleman, V. L. Colvin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 389–393.
- [117] K. Wostyn, Y. Zhao, B. Yee, K. Clays, A. Persoons, G. de Schaetzen, L. Hellemans, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10752.
- [118] Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 760–765.
- [119] S. Wong, V. Kitaev, G. a. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15589–15598.
- [120] Y. G. Ko, D. H. Shin, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1545–1551.
- [121] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132–2140.
- [122] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, *12*, 1303–1311.
- [123] B. G. Prevo, O. D. Velev, *Langmuir* **2004**, *20*, 2099–2107.
- [124] R. G. Shimmin, A. J. DiMauro, P. V. Braun, *Langmuir* **2006**, *22*, 6507–6513.
- [125] P. M. Tessier, O. D. Velev, A. T. Kalambur, A. M. Lenhoff, J. F. Rabolt, E. W. Kaler, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 396–400.
- [126] H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann, *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 1186–1197.
- [127] M. Staszek, J. Siegel, S. Rimpelová, O. Lyutakov, V. Švorčík, *Mater. Lett.* **2015**, *158*, 351–354.
- [128] J. Gao, G. Liang, B. Zhang, Y. Kuang, X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1428–1433.
- [129] C. Boehler, T. Stieglitz, M. Asplund, *Biomaterials* **2015**, *67*, 346–353.
- [130] Y.-H. Jin, P. Daubinger, B. L. Fiebich, T. Stieglitz, in *2011 IEEE 24th Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst.*, **2011**, 1003–1006.
- [131] R. C. Owens, F. Lake, D. Pederson, S. Paul, *Cardiac Electrode with Drug Delivery Capabilities*, **1989**, US 4819662 A.
- [132] I. Tsujino, J. Ako, Y. Honda, P. J. Fitzgerald, *Expert Opin. Drug Deliv.* **2007**, *4*, 287–

- 295.
- [133] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [134] P. Behrens, *Angew. Chemie* **1996**, *108*, 561–564.
- [135] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992.
- [136] M. A. Wahab, J. N. Beltramini, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 79129–79151.
- [137] V. Cauda, H. Engelke, A. Sauer, D. Arcizet, J. Rädler, T. Bein, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2484–2492.
- [138] A. Neumann, A. Christel, C. Kasper, P. Behrens, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24222–24230.
- [139] Z.-A. Qiao, L. Zhang, M. Guo, Y. Liu, Q. Huo, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3823–3829.
- [140] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [141] J. Shi, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 2139–2181.
- [142] F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 608–620.
- [143] Y.-S. Lin, C.-P. Tsai, H.-Y. Huang, C.-T. Kuo, Y. Hung, D.-M. Huang, Y.-C. Chen, C.-Y. Mou, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4570–4573.
- [144] W. Noll, *Angew. Chemie* **1954**, *66*, 41–55.
- [145] J. Nawrocki, *J. Chromatogr. A* **1997**, *779*, 29–71.
- [146] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chemie* **2006**, *118*, 3290–3328.
- [147] H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 927–935.
- [148] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [149] K. S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, K. Makino, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289*, 125–131.
- [150] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366–368.
- [151] D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1380–1385.
- [152] C. J. Brinker, *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31–50.
- [153] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 309–322.
- [154] A. B. Fuertes, P. Valle-Vigón, M. Sevilla, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *349*, 173–180.
- [155] S. Huh, J. W. Wiench, J.-C. Yoo, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4247–4256.
- [156] R. I. Nooney, D. Thirunavukkarasu, Y. Chen, R. Josephs, A. E. Ostafin, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4721–4728.
- [157] I. I. Slowing, J. L. Vivero-Escoto, B. G. Trewyn, V. S. Y. Lin, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7924.
- [158] J. Hu, M. Chen, X. Fang, L. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5472.
- [159] J. G. Croissant, Y. Fatieiev, A. Almalik, N. M. Khashab, *Adv. Healthc. Mater.* **2018**, *7*, 1700831.
- [160] A. B. D. Nandiyanto, S.-G. Kim, F. Iskandar, K. Okuyama, *Microporous Mesoporous*

- Mater.* **2009**, *120*, 447–453.
- [161] S. Boutet, B. Jousseume, T. Toupance, M. Biesemans, R. Willem, C. Labrugère, L. Delattre, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1803–1811.
- [162] N. Ehlert, M. Badar, A. Christel, S. J. Lohmeier, T. Luessenhop, M. Stieve, T. Lenarz, P. P. Mueller, P. Behrens, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 752–760.
- [163] A. Bernardos, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, J. M. Barat, P. Amorós, *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 5998–6001.
- [164] A. Bernardos, L. Mondragón, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, J. M. Barat, E. Pérez-Payá, C. Guillem, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6353–6368.
- [165] T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, T. Leitner, R. Resch, G. Friedbacher, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7190–7197.
- [166] F. de Juan, E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 430–432.
- [167] S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.* **1996**, 1367.
- [168] P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3913–3955.
- [169] E. Wintermantel, B. Shah-Derler, A. Bruinink, M. Petitmermet, J. Blum, S.-W. Ha, *Medizintechnik: Life Science Engineering*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**, 67–104.
- [170] F. Tang, L. Li, D. Chen, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1504–1534.
- [171] S. Williams, A. Neumann, I. Bremer, Y. Su, G. Dräger, C. Kasper, P. Behrens, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2015**, *26*, 125.
- [172] Y. Shi, M. L. Miller, A. J. Di Pasqua, *Comments Inorg. Chem.* **2016**, *36*, 61–80.
- [173] J. M. Rosenholm, C. Sahlgren, M. Lindén, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1870.
- [174] J. L. Paris, M. Colilla, I. Izquierdo-Barba, M. Manzano, M. Vallet-Regí, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 8761–8771.
- [175] S.-W. Song, K. Hidajat, S. Kawi, *Langmuir* **2005**, *21*, 9568–9575.
- [176] M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 7548–7558.
- [177] L. Mondragón, N. Mas, V. Ferragud, C. de la Torre, A. Agostini, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, P. Amorós, E. Pérez-Payá, M. Orzáez, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 5271–5281.
- [178] A. Baeza, E. Guisasola, E. Ruiz-Hernández, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 517–524.
- [179] F. Jia, X. Liu, L. Li, S. Mallapragada, B. Narasimhan, Q. Wang, *J. Control. Release* **2013**, *172*, 1020–1034.
- [180] S. Kumar, S. Veerananarayanan, Cheruvathoor Poullose, Mohamed, Y. Nagaoka, Iwai, Nakagame, Kashiwada, Yoshida, T. Maekawa, *Int. J. Nanomedicine* **2012**, *7*, 3769.
- [181] I. Sokolov, D. O. Volkov, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4247.
- [182] <https://www.styropor.com/>, **Abgerufen am 08.01.2020**
- [183] K. Zhang, H. Chen, X. Chen, Z. Chen, Z. Cui, B. Yang, *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 380–385.
- [184] S. Gu, T. Kondo, M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *272*, 314–320.
- [185] P. J. Dowding, B. Vincent, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *161*, 259–269.

- [186] J. M. Asua, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1283–1346.
- [187] K. P. C. Vollhardt, N. E. Shore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [188] J. C. Bevington, *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* **1987**, *10–11*, 89–107.
- [189] F. Candau, R. H. Ottewill, Eds. , *An Introduction to Polymer Colloids*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1990**.
- [190] V. Šmigol, F. Švec, K. Hosoya, Q. Wang, J. M. J. Fréchet, *Angew. Makromol. Chemie* **1992**, *195*, 151–164.
- [191] C. Mingotaud, E. Bourgeat-lami, E. Duguet, S. Ravaine, C. Cnrs, P. Sabatier, D. Narbonne, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1677–1682.
- [192] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2354–2359.
- [193] Y. Haldorai, W. S. Lyoo, S. K. Noh, J.-J. Shim, *React. Funct. Polym.* **2010**, *70*, 393–399.
- [194] S.-W. Zhang, S.-X. Zhou, Y.-M. Weng, L.-M. Wu, *Langmuir* **2005**, *21*, 2124–2128.
- [195] S. Gu, J. Onishi, E. Mine, Y. Kobayashi, M. Konno, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *279*, 284–287.
- [196] B. Chu, *Soft Matter Characteristics*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2008**, 335–372.
- [197] W. I. Goldberg, *Am. J. Phys.* **1999**, *67*, 1152.
- [198] J. Wagner, *Chemie Ing. Tech.* **1986**, *58*, 578–583.
- [199] S. Trasatti, O. A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *327*, 353–376.
- [200] M. Hayes, A. T. Kuhn, *Appl. Surf. Sci.* **1980**, *6*, 1–14.
- [201] T. Kessler, A. M. Castro Luna, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.* **1986**, *16*, 693–702.
- [202] <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>, **Abgerufen am 20.12.2019**
- [203] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer US, Boston, MA, **2003**.
- [204] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [205] G. Bracco, B. Holst, *Surface Science Techniques*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [206] Universität Bayreuth, “Versuch: Adsorption — Oberflächenbestimmung nach der BET Methode Einleitung Grundlagen,” **2008**.
- [207] H. Fullriede, Silica-Nanopartikel mit speziellen Eigenschaften für die Herstellung dentaler Kompositmaterialien, Leibniz Universität Hannover, **2015**.
- [208] D. Müller, Forschungspraktikum: Untersuchungen zur Herstellung und Modifizierung von nanoporösen Platinbeschichtungen, Leibniz Universität Hannover, **2015**.
- [209] D. Warwas, Forschungspraktikum: Herstellung nanoporöser Platinbeschichtungen mittels Polystyrol-Latex-Kugeln als Templat und elektrochemischer Abscheidung, Leibniz Universität Hannover, **2015**.
- [210] P. Wefstaedt, V. Scheper, T. Lenarz, T. Stöver, *Neuroreport* **2005**, *16*, 2011–2014.
- [211] R. M. Almeida, C. G. Pantano, *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 4225.
- [212] S. K. Parida, S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *121*,

- 77–110.
- [213] C. Y. Liang, S. Krimm, *J. Polym. Sci.* **1958**, 27, 241–254.
- [214] <https://www.kern.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=2101&lng=1>, **Abgerufen am 08.01.2020**
- [215] B. Schremmer, Masterarbeit: Synthese und Charakterisierung nanoporöser Edelmetallbeschichtungen für die Anwendung in Neuronalen Elektroden, Leibniz Universität Hannover, **2017**.
- [216] H. E. Swanson, E. Tatge, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539* **1953**, 43.
- [217] R. Sailer, G. McCarthy, *ICDD Grant-in-Aid*, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, **1992**.
- [218] V. Hagemann, Bachelorarbeit: Untersuchungen zur Freisetzung von Rolipram aus in Platin eingebetteten nanoporösen Silica-Nanopartikeln, Leibniz Universität Hannover, **2018**.
- [219] A. Christel, Functionalization of nanoporous Silica Nanoparticles for variable Applications in Nanomedicine, Leibniz Universität Hannover, **2013**.
- [220] H. Thurow, K. Geisen, *Diabetologia* **1984**, 27, 212–218.

8 Anhang

8.1 Chemikalienverzeichnis

Bezeichnung	Reinheit	Bezugsquelle
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	≥99.0%	Sigma-Aldrich
2,2'-Azobis(2-methylpropiondiamidin) dihydrochlorid	97%	Sigma-Aldrich
3-[(Methacryloxy) propyl] trimethoxysilan	98%	Sigma-Aldrich
Aceton	≥99%	Fisher Scientific
BDNF	98%	Invitrogen
BDNF ELISA Kit	-	Boster
BSA	≥98.0%	Sigma-Aldrich
Cetyltrimethylammoniumbromid	98%	Sigma-Aldrich
Dexamethasonphosphat	Pharmaceutical Secondary Standard	Sigma Aldrich
Diethanolamin	≥99.0%	Sigma-Aldrich
Ethanol	Absolut	Merck
Hexachloroplatinsäure Hexahydrat	37.3%-38.0% Pt-Anteil	TCI
Isopropanol	Reag. Ph Eur,Reag. USP	VWR
L-Lysin	≥98	Sigma-Aldrich
Methylenblau	≥97	Sigma-Aldrich
Natriumchlorid	99%	ABCR
Natriumchloridlösung (0.85%)	conc.: 0.83-0.86%	Sigma-Aldrich
Natriumhydrogencarbonat	99.5%-100.5%	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid	≥98%	Sigma-Aldrich

n-Propyltrimethoxysilan	97%	Sigma-Aldrich
N-Vinylfomramid	98%	Sigma-Aldrich
Octan	98%	ABCR
PBS	Sterile-filtered, suitable for cell culture	Sigma-Aldrich
Polystyrol Nanopartikel 50 nm	-	Sigma-Aldrich
Salzsäure konzentrierte	~37%	Fischer Scientific
Schwefelsäure 0.5 M	Reag. Ph Eur,Reag. USP	Merck
Schwefelsäure konzentrierte	≥95%	Fisher Scientific
Styrol	≥99%	Sigma-Aldrich
Tetraethylorthosilicat	≥99.0%	Sigma-Aldrich
Toluol	≥99.7%	Sigma-Aldrich
Wasserstoffperoxid (30%)	Puriss. P.a., reag. ISO, reag. Ph. Eur.	Sigma-Aldrich

8.2 Cyclovoltogramme

Für die Cyclovoltammtrie in NaCl-Lösung (0.85%) aufgenommen wurden, wurden die folgenden Parameter verwendet:

Open Circuit Potential:	<i>Time per Points:</i> 1 s <i>Duration:</i> 10 s <i>Drift Rate:</i> 0 V·min ⁻¹
Cyclic Voltammetry:	<i>Vertex 1 Potential:</i> -0.6 V (relativ zur Referenz) <i>Vertex 2 Potential:</i> 0.9 V (relativ zur Referenz) <i>Scan Rate:</i> 0.05 V·s ⁻¹ <i>Cycles:</i> 5

Die Messung wurde zwei Mal hintereinander durchgeführt, wobei zwischen den Durchläufen der Elektrolyt ausgewechselt wurde. Dies geschah um die Oberflächen zu reinigen und einen konstanten Kurvenverlauf zu erhalten.

Es wurde ein Potentiostat des Typs *VersaStat4* der Firmen AMATEK und PRINCETON APPLIED RESEARCH verwendet. Zur Datenverarbeitung wurde das Programm *VersaStudios* der Firmen AMATEK und PRINCETON APPLIED RESEARCH verwendet.

Im Folgenden sind die Cyclovoltogramme abgebildet, die in Natriumchloridlösung (0.85%) gemessen wurden. Dabei sind alle fünf Messzyklen abgebildet.

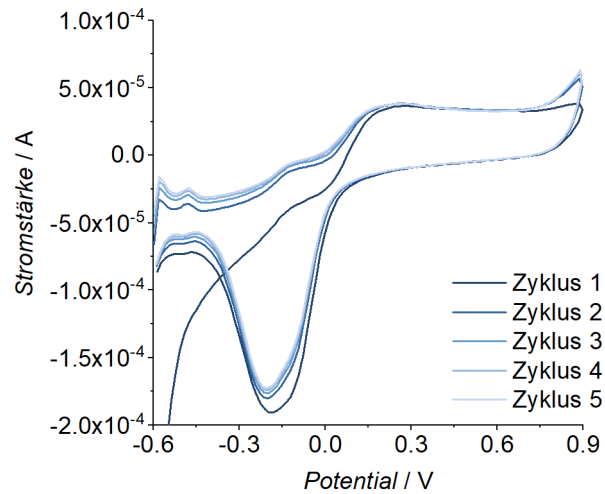


Abbildung 116: Cyclovoltogramme des dichten Platins, gemessen in Natriumchloridlösung (0.85%).

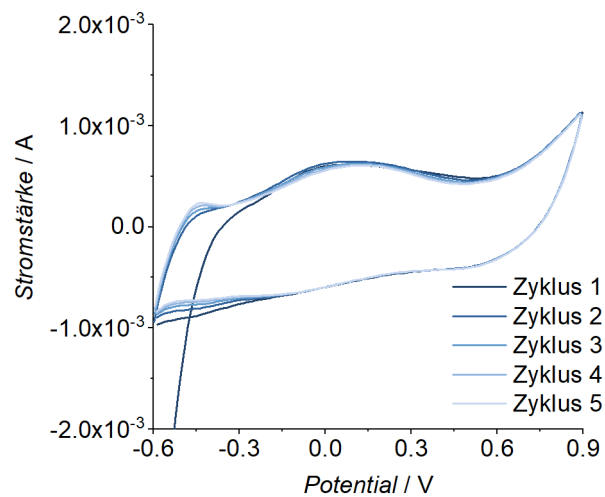


Abbildung 117: Cyclovoltogramme der Probe Pt_d-1, gemessen in Natriumchloridlösung (0.85%).

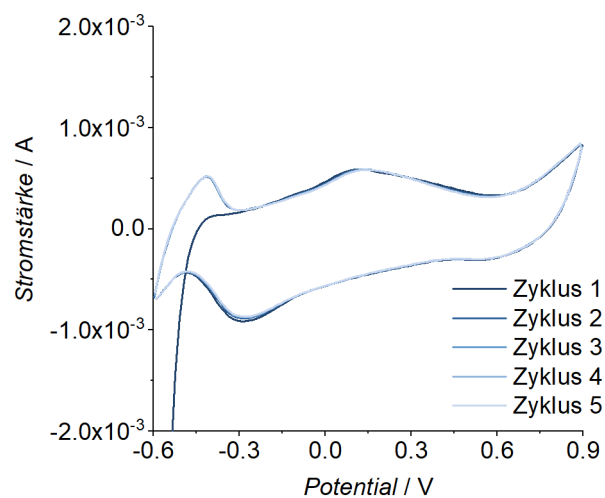


Abbildung 118: Cyclovoltogramme der Probe Pt_d-1 calc, gemessen in Natriumchloridlösung (0.85%).

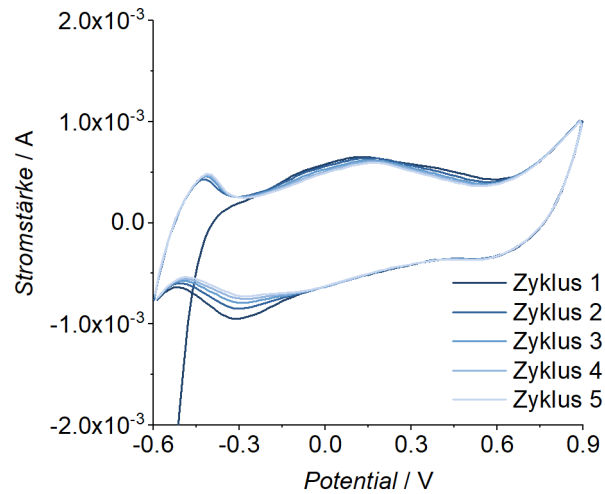


Abbildung 119: Cyclovoltogramme der Probe Pt_d-2, gemessen in Natriumchloridlösung (0.85%).

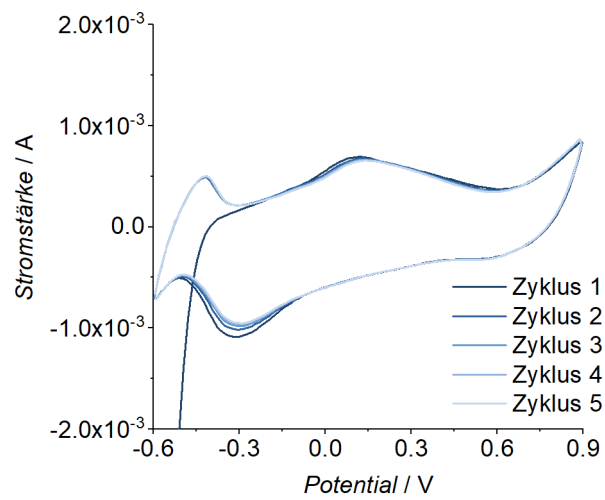


Abbildung 120: Cyclovoltogramme der Probe Pt_d-2 calc, gemessen in Natriumchloridlösung (0.85%).

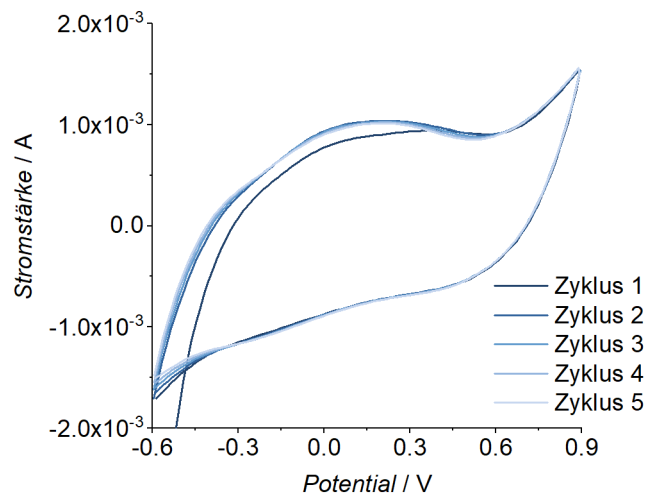


Abbildung 121: Cyclovoltogramme der Probe Pt_d-3, gemessen in Natriumchloridlösung (0.85%).

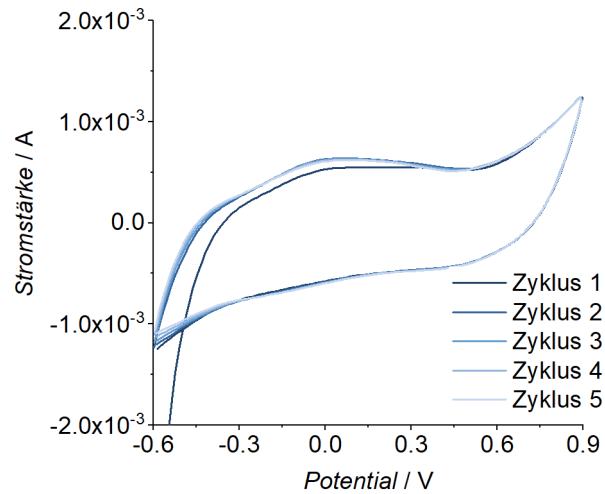


Abbildung 122: Cyclovoltogramme der Probe Pt_d-4, gemessen in Natriumchloridlösung (0.85%).

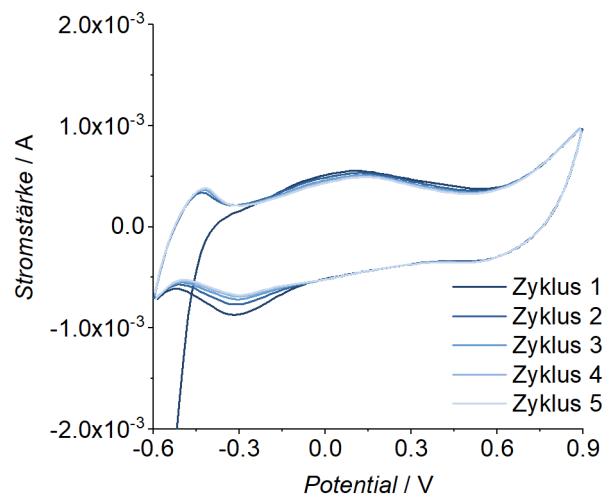


Abbildung 123: Cyclovoltogramme der Probe Pt_e-1, gemessen in Natriumchloridlösung (0.85%).

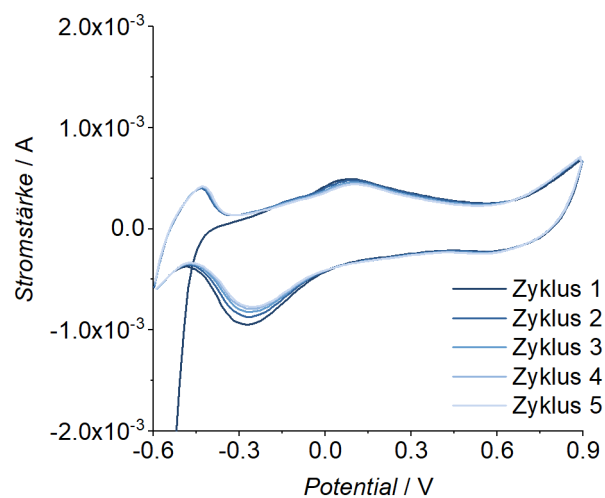


Abbildung 124: Cyclovoltogramme der Probe Pt_e-1 calc, gemessen in Natriumchloridlösung (0.85%).

8.4 DLS und ZP Titration NPSNPs_b mit CTAB

Bei basischen pH-Werten weisen die Silica-Partikel normalerweise ein negatives Potential auf. Die Silanolgruppen des Silicas liegen deprotoniert vor. Da jedoch positiv geladene CTAB Moleküle die negative Oberfläche bedecken, ist das Resultat ein schwach negatives ZP. Der geringe Betrag führt dazu, dass die Partikel aggregieren und agglomerieren, dabei geht dieser Prozess schneller vonstatten, als die nachfolgende DLS-Messung, weswegen kein hydrodynamischer Durchmesser detektiert wird. Mit sinkendem pH-Wert nimmt auch das ZP zu. Bei einem pH-Wert von 8.3 liegt der Isoelektrische Punkt der NP, bei welchem das Zeta-Potential einen Wert von 0 mV annimmt. Sinkt der pH-Wert weiter, wird das Silica-Gerüst protoniert und das Zeta-Potential nimmt einen positiven Wert an. Nach dem Durchlaufen des IEPs steigt der Betrag des Zeta-Potentials wieder. Es liegen wieder geladene Primärpartikel in Dispersion vor, die jedoch nur mit einer hohen Schwankung detektiert werden können. Da der Prozess der Sedimentation insbesondere für große Partikelaggregate und –agglomerate nicht reversibel ist, gehen bei weiter sinkendem pH-Wert (und steigendem ZP-Betrag) in erster Linie die Primärpartikel wieder in Dispersion.

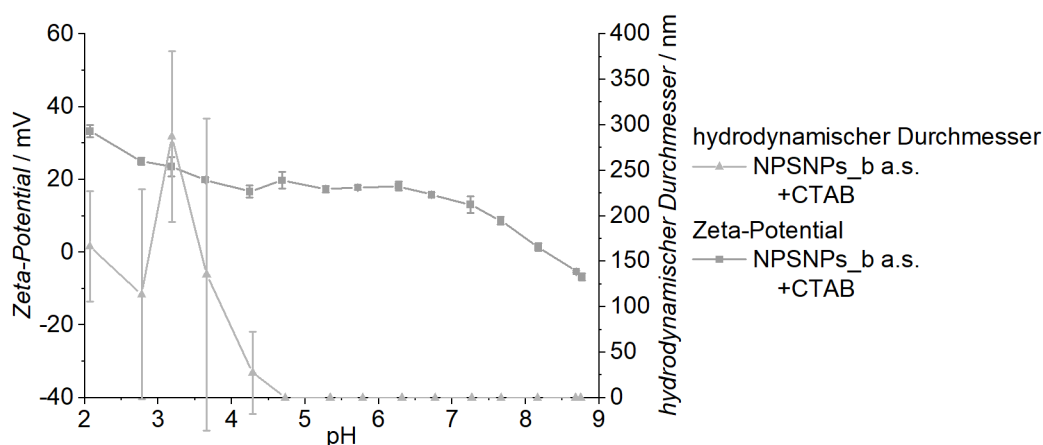


Abbildung 125: pH-Abhängiger Verlauf des Zeta-Potentials und des hydrodynamischen Durchmessers der NPSNPs_b a.s., denen CTAB zugesetzt wurde.

8.5 Weitere TEM und REM Aufnahmen

In diesem Teil des Anhangs sind die TEM und REM-Aufnahmen gezeigt, auf welche im Verlauf der vorliegenden Arbeit verwiesen wurde, die aber nicht bereits gezeigt wurden.

TEM

In Abbildung 126 sind TEM-Aufnahmen der CSNPs_d-2 im Anschluss an die Synthese (links) und nach 5 Tagen Lagerung als wässrige Dispersion (rechts) gezeigt. Es sind zwar noch die Stellen erkennbar, an denen ein Kern vorlag, der Strukturierte Silica-Kern ist aber nicht mehr auszumachen. Stattdessen scheint ein Hohlraum vorzuliegen. Die Degradation der Silica-

Kerne während der Lagerung als Dispersion wurde als Grund genommen gefriergetrocknete CSNPs zu verwenden.

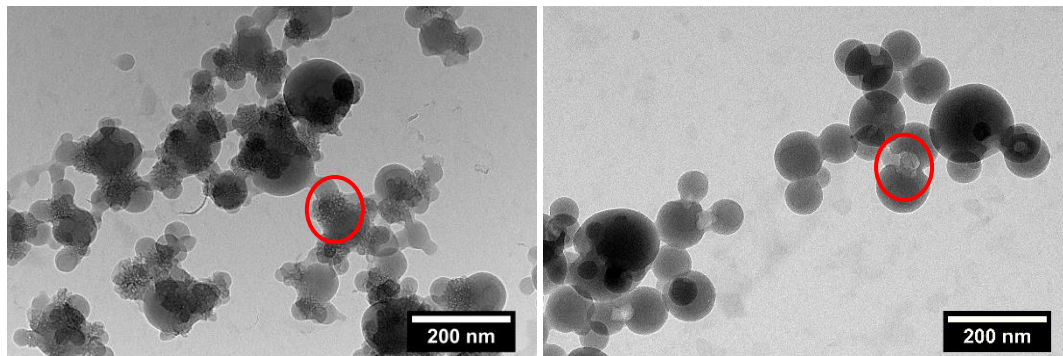


Abbildung 126: TEM Aufnahmen der CSNPs_d-2 im Anschluss an die Synthese (links) und nach 5 Tagen Lagerung in Wasser (rechts). Die Silica-Kerne sind auf dem rechten Bild nicht mehr auszumachen. Die Positionen an denen sie sich befanden sind jedoch erkennbar. In beiden Bildern sind die Kern-Position exemplarisch durch einen roten Kreis markiert.

REM

Wie in den Abschnitten 5.2.2 und 5.2.3 beschrieben, weisen die Platinbeschichtungen Bereiche in denen dichtes Platin gebildet wurde. Diese Bereiche entstehen, wenn bei der Trocknung des Templates Risse auftreten. In diesen Rissen liegen keine Templatpartikel mehr vor, weshalb es zur Bildung dichten Platins kommt. Dabei ist außerdem erkennbar, dass die ehemaligen Risse stärker ausgeprägt sind, wenn ein Höherer Polymeranteil vorliegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die NPSNPs bei den Trocknungsbedingungen keiner Schrumpfung unterliegen. Die REM-Aufnahmen, die bei 1 000-facher Vergrößerung aufgenommen wurden sind in Abbildung 127, Abbildung 128 und Abbildung 129 gezeigt.

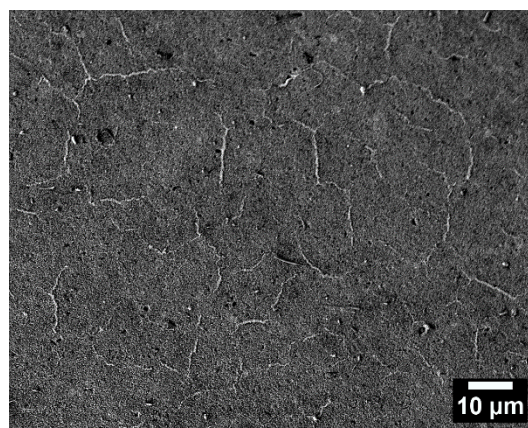


Abbildung 127: REM-Aufnahme mit 1 000-facher Vergrößerung der Probe Pt_d-1. Es sind nur gering ausgeprägte, ehemalige Risse erkennbar.

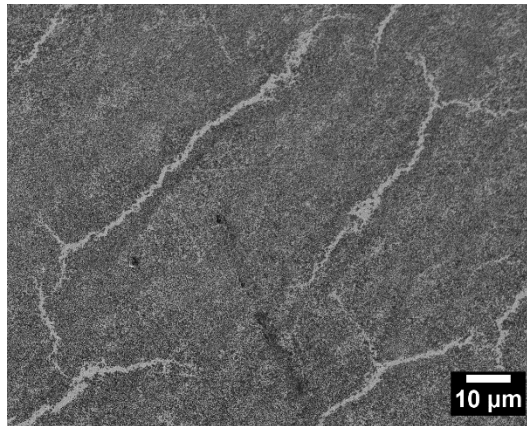


Abbildung 128: REM-Aufnahme mit 1 000-facher Vergrößerung der Probe Pt_d-2. Es sind nur wenige ehemalige Risse erkennbar.

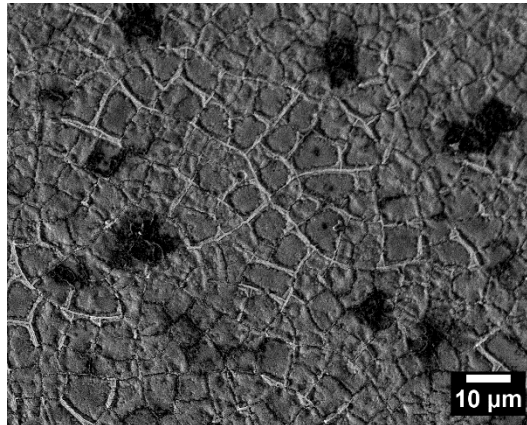


Abbildung 129: REM-Aufnahme mit 1 000-facher Vergrößerung der Probe Pt_e-1. Es sind viele, stark ausgeprägte, ehemalige Risse erkennbar.

8.6 Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Patent

Hybridsystem mit Nanoporösen Nanopartikeln in einer Edelmetallstruktur und Verfahren zur Herstellung hiervon sowie dessen Verwendung

Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 2020/021075

P. Behrens, H. C. Schwarz, K. D. Kreisköther, T.-J. Pinkvos

Artikel

Graphene-like metal–organic frameworks: morphology control, optimization of thin film electrical conductivity and fast sensing applications

B. Hoppe, K. D. J. Hindricks, D. P. Warwas, H. A. Schulze, A. Mohmeyer, T.-J. Pinkvos, S. Zailskas, M. R. Krey, C. Bellke, S. König, M. Fröba, R. J. Haug, P. Behrens

CrystEngComm, 2018, **20**, 6458-6471

DOI: 10.1039/C8CE01264D

Synthetic anti-endotoxin peptides interfere with Gram-positive and Gram-negative bacteria, their adhesion and biofilm formation on titanium

Subh, Leana; Correa-Vargas, Wilmar-Alexander; Pinkvos, Tim; Behrens, Peter;

Brandenburg, Klaus; Gutschmann, Thomas; Stiesch, Meike; Doll, Katharina; Winkel, Andreas

Journal of Applied Microbiology, minor revision

Vorträge

Nanoporous Platinum, containing Nanoporous Silica Nanoparticles: A Novel Hybrid Coating Material for Neuronal Electrodes@Nanoporous Platinum

T.-J. Pinkvos, V. Hagemann, H. A. Schulze, D. P. Warwas, P. Behrens

Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biomaterialien (DGBM) 2018 Braunschweig

Drug Delivery from Cochlear Implant Electrodes: Nanoporous Silica Nanoparticles Embodied into Nanoporous Platinum

T.-J. Strauss, J. Schulze, V. Hagemann, H. A. Schulze, D. P. Warwas, S. Zailskas, M. Jahns,

K. D. Kreisköther, H. C. Schwarz, A. Warnecke, P. Behrens

H4A Summer School 2019 Visselhövede

Posterbeiträge (als Hauptautor)

Attachment of Polysaccharides to Fluorescent Nanoporous Silica Nanoparticles for Bio-Imaging Applications

Tim-Joshua Pinkvos, Inga Wille, Cornelia Blume, Peter Behrens

Deutsche Zeolith Tagung (DZT) 2017 Frankfurt a.M.

Synthesis of fluorescent, polysaccharide-modified nanoporous silica nanoparticles for localized drug release and bio imaging

T.-J. Pinkvos, I. Wille, C. Blume, P. Behrens

Inner Ear Biology 2017 Hannover

Synthesis of Fluorescent, Polysaccharide-modified Nanoporous Silica Nanoparticles for Bio Imaging Applications

T.-J. Pinkvos, I. Wille, C. Blume, P. Behrens

Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biomaterialien (DGBM) 2017 Würzburg

Synthesis and bio-imaging of polysaccharide-modified, fluorescent nanoporous silica nanoparticles

Tim-Joshua Pinkvos, Inga Wille, Dawid P. Warwas, Maria Leilani Torres, Cornelia Blume,
Alexander Heisterkamp, Peter Behrens
Deutsche Zeolith Tagung (DZT) 2018 Kiel

A Novel Hybrid Material: Nanoporous Platinum Containing Nanoporous Silica Nanoparticles

Tim-Joshua Pinkvos, Kim D. Kreisköther, Hendrik A. Schulze, Dawid P. Warwas,
Alexandra Satalov, Hans C. Schwarz, Peter Behrens
H4a Summer School 2017 Lüneburg

Nanoporous Silica Nanoparticles at Nanoporous Platinum: Electrode Material and Drug Delivery

Tim-Joshua Pinkvos, Kim D. Kreisköther, Hendrik A. Schulze, Dawid P. Warwas,
Alexandra Satalov, Hans C. Schwarz, Peter Behrens
H4a Summer School 2018 Soltau

A Nanoscaled Hybrid Coating for Neuronal Electrodes: Nanoporous Silica NPs Embodied into Nanoporous Platinum

T.-J. Pinkvos, J. Schulze, V. Hagemann, H. A. Schulze, D. P. Warwas, S. Zailskas, A.
Mohmeyer, M. Jahns, K. D. Kreisköther, H.-C. Schwarz, A. Warnecke, P. Behrens
EuroBioMat 2019 Weimar

A Nanoscaled Hybrid Coating for Neuronal Electrodes: Nanoporous Silica NPs Embodied into Nanoporous Platinum

T.-J. Strauß, J. Schulze, V. Hagemann, H. A. Schulze, D. P. Warwas, S. Zailskas, K. D.
Kreisköther, H.-C. Schwarz, A. Warnecke, P. Behrens
H4a Symposium 2019 Hannover

8.7 Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Tim-Joshua Strauß, geb. Pinkvos
Staatsangehörigkeit: deutsch
Geburtsdatum: 28.09.1990 (Hannover)



Schulische Ausbildung

1997-2001 Friedrich-Ebert-Schule Langenhagen (Grundschule)
2001-2003 Orientierungsstufe Hindenburgstraße Langenhagen
2003-2010 Gymnasium Langenhagen, Abschluss: Abitur

Studium

2010-2014 Bachelorstudiengang Chemie, Leibniz Universität Hannover, Thema der Bachelorarbeit: Zum Verhalten von Mg-Al-Carbonat-Hydroxid-Beschichtungen in wässrigen Medien
2014-2016 Masterstudiengang Material- und Nanochemie, Leibniz Universität Hannover, Thema der Masterarbeit: Entwicklung poröser Platinbeschichtungen unter Verwendung von Kern-Schale-Silicananopartikeln
2016-2020 Promotionsstudium Chemie zum Dr. rer. nat, Leibniz Universität Hannover, im Rahmen des „Exzellenzclusters H4a“ Thema der Dissertation: Entwicklung eines neuartigen Nanokompositmaterials für die Freisetzung bioaktiver Substanzen von neuronalen Elektroden

Berufliche Erfahrungen

2011-2014 HiWi-Job am Institut für Werkstoffkunde der Leibniz Universität Hannover
2014-2015 HiWi-Job am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover
2016-2020 Wissenschaftlicher Mitarbeiter mit dem Ziel der Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover, AG Behrens