

Nanopartikelbasierte Beschichtungen für die
antimikrobielle Funktionalisierung von Umkehrosmose-
Kompositmembranen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Nicole Michler

geb. am 23.07.1993 in Leipzig

Gutachter

1. Prof. Dr. Wolfgang Binder
2. PD Dr. Christian Schmelzer
3. Prof. Dr. Franz Faupel

Datum der öffentlichen Verteidigung: 29. November 2023

Für Andreas.

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen meines Promotionsvorhabens beigetragen und mich in den vergangenen Jahren fachlich und moralisch unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuern, Prof. Dr. Andreas Heilmann, PD Dr. Christian Schmelzer und Prof. Dr. Binder für ihre umfassende fachliche Unterstützung, die zahlreichen konstruktiven Gespräche und ihr Vertrauen in meine Fähigkeiten.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS danke ich für die kollegiale und vertrauensvolle Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Andrea Friedmann, Gregor Fritzsche, David Hartung, Dr. Sven Henning, Dr. Ulrike Hirsch, Dr. Magdalena Jabłońska, Dr. Andreas Kiesow, Stefan Lange, Malte Lippert, Matthias Menzel, Werner Petzold, Sven Pohle, Marco Rühl, Marko Stäter, Nico Teuscher und Sebastian Timmel für die wissenschaftliche und technische Unterstützung bei der Planung und Durchführung von Experimenten bedanken.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Makromolekulare Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg danke ich für zahlreiche anregende Diskussionen und fachkundige Hinweise. Dr. Harald Rupp danke ich für seine freundliche Unterstützung bei der Synthese und Charakterisierung von Graphenoxid.

Im Rahmen meines Promotionsvorhabens sind zwei studentische Abschlussarbeiten entstanden, die zum Gesamtbild der vorliegenden Dissertation beigetragen haben. Ich bedanke mich bei Carolin Steinert und Ammar Saleh Goli für die angenehme und produktive Zusammenarbeit.

Abschließend möchte ich mich herzlich bei meinen Eltern, Cathrin und Frank, meinem Bruder Sebastian und bei Thomas bedanken. Euer Zuspruch und euer stetes Interesse am Fortgang meines Promotionsvorhabens waren Ansporn und Unterstützung zugleich.

Abstract

In the past years, reverse osmosis (RO) has become the most important technique for treating salt and brackish water. A serious drawback of RO membranes is their susceptibility to fouling processes. Biofouling, defined as the undesired accumulation of microorganisms on engineered surfaces, causes filtration performance deterioration and premature material degradation. As a result, operational expenditures and energy consumption increase significantly.

Nanoparticle-based coatings are a promising approach for the antimicrobial functionalization of surfaces. Due to their high specific surface area, nanoparticles have unique physical and chemical properties that enable complex interactions with biological systems.

Within the scope of this work, antimicrobial coatings based on metal (MNP) and carbon nanoparticles (CNP) were developed and evaluated for their application-specific suitability. Besides wet-chemical immobilization strategies, vacuum-based coating processes were systematically investigated for the first time in the context of membrane applications. The coated polymer surfaces were characterized extensively in terms of material-scientific standard methods and subjected to application-oriented performance tests.

The MNP coatings applied with plasma-enhanced magnetron sputtering exhibited excellent layer homogeneity and reproducibility. Superior antimicrobial activity was demonstrated for silver and copper nanoparticle coatings. Using appropriate pretreatment processes, vacuum-based coating technologies can be used in a performance-preserving manner. Limitations exist with regard to the mid- and long-term coating stability.

Quantitative graphene oxide (GO) immobilization was achieved by azide-mediated coupling. In contrast to aqueous GO dispersions, GO coatings showed only a weakly pronounced antimicrobial effect. Moreover, the application of CNP coatings resulted in a reduction of permeability.

The results obtained are evaluated in technical, operational and economic terms. Suggestions are made on how to improve existing functional limitations.

Kurzdarstellung

In den vergangenen Jahren hat sich die Umkehrosmose (UO) zur wichtigsten Technik für die Aufbereitung von Salz- und Brackwasser entwickelt. Ein gravierender Nachteil von membranbasierten Trennverfahren ist ihre Anfälligkeit für Foulingprozesse. Biofouling, das als unerwünschte Anlagerung von Mikroorganismen auf technischen Oberflächen definiert ist, kann schwerwiegende Funktionseinschränkungen zur Folge haben.

Beschichtungen auf Nanopartikelbasis gelten als vielversprechender Ansatz für die antimikrobielle Funktionalisierung von Oberflächen. Nanopartikel weisen auf Grund ihrer hohen spezifischen Oberfläche einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften auf, die komplexe Wechselwirkungen mit biologischen Systemen ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden antimikrobielle Beschichtungen auf Basis von Metall (MNP)- und Kohlenstoffnanopartikeln (CNP) entwickelt und hinsichtlich ihrer anwendungsspezifischen Eignung bewertet. Neben nasschemischen Kopplungsstrategien wurden erstmals auch vakuumbasierte Beschichtungsverfahren systematisch für Membrananwendungen erprobt. Die beschichteten Polymeroberflächen wurden materialwissenschaftlich charakterisiert und anwendungsorientierten Leistungstests unterzogen.

Mittels plasmaunterstütztem Magnetronputtern wurden homogene MNP-Beschichtungen erzeugt, die sich durch eine gute Reproduzierbarkeit auszeichnen. Für Silber- und Kupfernanopartikel wurde eine herausragende antimikrobielle Wirkung nachgewiesen. Geeignete Vorbehandlungsverfahren ermöglichen den Einsatz vakuumbasierter Beschichtungstechnologien unter Beibehalt der Filtrationsleistung. Einschränkungen bestehen im Hinblick auf die mittel- und langfristige Schichtstabilität.

Eine quantitative Graphenoxid (GO)-Immobilisierung wurde durch azidvermittelte Kopplung erzielt. Im Gegensatz zu frei dispergierten Nanopartikeln zeigten die GO-Beschichtungen nur eine schwach ausgeprägte antimikrobielle Wirkung. Die Aufbringung von CNP-Beschichtungen hat zudem eine Verringerung der Permeabilität zur Folge.

Die erzielten Ergebnisse werden im Rahmen der Diskussion einer wirtschaftlich-technischen Einordnung unterzogen. Es werden Maßnahmen zur Verbesserung bestehender Funktionseinschränkungen vorgeschlagen.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Motivation und Zielstellung | 1 |
| 2 | Stand der Forschung und Technik | 4 |
| 2.1 | Umkehrosmose zur Wasserentsalzung | 4 |
| 2.2 | Fouling in der Membrantechnik | 8 |
| 2.2.1 | Betriebliche und wirtschaftliche Bedeutung | 8 |
| 2.2.2 | Biofouling | 9 |
| 2.2.3 | Materialbezogene Konzepte zur Bekämpfung der Biofilmbildung | 11 |
| 2.2.4 | Antimikrobielle Beschichtungen auf Nanopartikelbasis | 14 |
| 2.3 | Technologien für die Aufbringung antimikrobieller Beschichtungen | 18 |
| 2.3.1 | Carbodiimid-Vernetzung | 18 |
| 2.3.2 | Photoreaktive Kopplung mit Aziden | 20 |
| 2.3.3 | Vakuumbasierte Beschichtungsverfahren | 22 |
| 3 | Material und Methoden | 24 |
| 3.1 | Substrat | 24 |
| 3.1.1 | Materialspezifikation | 24 |
| 3.1.2 | Membranregeneration nach Trocknung | 25 |
| 3.2 | Oberflächenmodifizierung | 25 |
| 3.2.1 | Oberflächenaktivierung im Atmosphärendruckplasma | 25 |
| 3.2.2 | Abscheidung kohlenstoffbasierter Nanopartikel | 27 |
| 3.2.3 | Abscheidung metallischer Nanopartikel | 33 |
| 3.3 | Schicht- und Materialcharakterisierung | 33 |
| 3.3.1 | Röntgenphotoelektronenspektroskopie | 33 |
| 3.3.2 | Röntgendiffraktometrie | 36 |
| 3.3.3 | Raman-Spektroskopie | 37 |
| 3.3.4 | Rasterelektronenmikroskopie | 37 |

| | |
|--|-----|
| 3.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie | 38 |
| 3.3.6 Rasterkraftmikroskopie | 38 |
| 3.3.7 Kontaktwinkelmessung..... | 38 |
| 3.4 Mikrobiologische Untersuchung | 39 |
| 3.4.1 Suspensionsversuche zur Bestimmung der bakteriziden Wirkung von Graphenoxid-Dispersionen | 40 |
| 3.4.2 Suspensionsversuche zur Bestimmung der bakteriziden Wirkung von nanopartikelbasierten Beschichtungen..... | 41 |
| 3.5 Untersuchung der Filtrationsleistung..... | 42 |
| 3.6 Untersuchung der Schichtstabilität..... | 44 |
| 4 Ergebnisse | 46 |
| 4.1 Charakterisierung von Umkehrosmose-Kompositmembranen | 46 |
| 4.1.1 Oberflächen- und Materialcharakterisierung | 47 |
| 4.1.2 Filtrationsleistung..... | 48 |
| 4.2 Biofunktionelle Beschichtungen auf Basis kohlenstoffbasierter Nanopartikel..... | 51 |
| 4.2.1 Synthese und Charakterisierung von Graphenoxid | 52 |
| 4.2.2 Oberflächenaktivierung im Atmosphärendruckplasma..... | 57 |
| 4.2.3 Schichtcharakterisierung | 61 |
| 4.2.1 Schichtstabilität und Filtrationsleistung | 69 |
| 4.2.2 Mikrobiologische Untersuchung | 70 |
| 4.3 Biofunktionelle Beschichtungen auf Basis metallischer Nanopartikel..... | 73 |
| 4.3.1 Schichtcharakterisierung | 74 |
| 4.3.2 Schichtstabilität und Filtrationsleistung | 78 |
| 4.3.3 Mikrobiologische Untersuchung | 81 |
| 5 Diskussion..... | 85 |
| 5.1 Bewertung der Beschichtungsqualität und -stabilität | 85 |
| 5.2 Einfluss der Beschichtungen auf die Filtrationsleistung..... | 92 |
| 5.3 Biofunktionelle Performance von nanopartikelbasierten Beschichtungen | 95 |
| 5.4 Technische und wirtschaftliche Einordnung..... | 97 |
| 6 Zusammenfassung und Ausblick..... | 100 |

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|----------------------------------|-----|
| Literaturverzeichnis | 104 |
| Anhang | 126 |
| Chemikalienverzeichnis | 128 |
| Eigenständigkeitserklärung | 130 |
| Lebenslauf | 131 |
| Publikationsliste | 132 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------|--|
| AFM | Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy) |
| aq. dest. | destilliertes Wasser (aqua destillata) |
| At.-% | Atomprozent |
| ATRP | atom transfer radical polymerization |
| a.u. | willkürliche Einheit (arbitrary unit) |
| BSA | bovines Serumalbumin |
| CAGR | jährliche Wachstumsrate (compound annual growth rate) |
| CAPEX | Investitionsausgaben (capital expenditure) |
| CIP | cleaning in place |
| CNP | Kohlenstoffnanopartikel |
| CNT | Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes) |
| cps | counts per second |
| CVD | chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition) |
| DBE | dielektrische Barriereentladung |
| DCDHF | 2-Dicyanomethylene-3-cyano-2,5-dihydrofuran |
| DIN | Deutsches Institut für Normung e.V. |
| DMAP | 4-(Dimethylamino)pyridin |
| EDC | 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid |
| EDX | energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy-dispersive X-ray spectroscopy) |
| EPS | extrazelluläre polymere Substanzen |
| FTIR | Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie |
| FWHM | Halbwertsbreite (full width at half maximum) |
| Gew.-% | Massenanteil |
| GO | Graphenoxid |
| HEPES | 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure |
| HOBt | 1-Hydroxybenzotriazol |
| ICP-MS | Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry) |

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

| | |
|--------|---|
| iCVD | Initiierte chemische Gasphasenabscheidung (initiated chemical vapor deposition) |
| ISC | Intersystem Crossing |
| ISO | International Organization for Standardization |
| k.A. | keine Angabe |
| KBE | koloniebildende Einheiten |
| LAL | Limulus-Amöbozyten-Lysat |
| LEP | Flüssigkeitseintrittsdruck (liquid entry pressure) |
| MD | Membrandestillation |
| MES | 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure |
| MNP | Metallnanopartikel |
| MOFs | metallorganische Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks) |
| m-PDA | m-Phenylendiamin |
| n.b. | nicht bestimmt |
| NHS | N-Hydroxysuccinimid |
| NF | Nanofiltration |
| OD | optische Dichte |
| OPEX | Betriebskosten (operational expenditure) |
| PA | Polyaramid |
| PBS | phosphatgepufferte Salzlösung (phosphate-buffered saline) |
| PES | Polyethersulfon |
| PET | Polyethylenterephthalat |
| PG | pyrolytischer Kohlenstoff (pyrolytic carbon) |
| PK | Prüfkultur |
| PSU | Polysulfon |
| PVD | physikalische Gasphasenabscheidung |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| rGO | reduziertes Graphenoxid |
| ROS | reaktive Sauerstoffspezies (reactive oxygen species) |
| RT | Raumtemperatur |
| R.S.F. | relativer Sensitivitätsfaktor |
| SEV | Sekundärelektronenvervielfacher |
| SK | Subkultur |

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

| | |
|------|--|
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| TFC | Dünnschichtkomposit (thin film composite) |
| TFPA | Trifluoropropylamin |
| TMC | Trimesoylchlorid |
| TMP | Transmembrandruck (transmembrane pressure) |
| UF | Ultrafiltration |
| UO | Umkehrosmose |
| UV | ultraviolett |
| XPS | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy) |
| XRD | Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction) |

1 Motivation und Zielstellung

Die weltweite, bedarfsgerechte Bereitstellung von sauberem Trinkwasser und die nachhaltige Bewirtschaftung natürlicher Trinkwasserressourcen gilt als eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Von der Vollversammlung der Vereinten Nationen wurde das „Recht auf Zugang zu sauberem Trinkwasser“ im Jahr 2010 als Menschenrecht anerkannt [1]. In der Folge fand die „Verfügbarkeit und nachhaltige Bewirtschaftung von Wasser und Abwasserentsorgung“ als eines von 17 Nachhaltigkeitszielen Eingang in die „Agenda 2030“ der UN [2]. Das Wasserressourcenmanagement wird somit zu einem prioritären Ziel der internationalen Entwicklungszusammenarbeit erhoben.

Der politischen Absichtserklärung steht eine Lebenswirklichkeit gegenüber, in der 771 Millionen Menschen der Zugang zu einer sicheren Trinkwasserversorgung fehlt [3]. Trinkwasser gilt als „sicher“, wenn es zugänglich, frei von Kontaminationen und bei Bedarf jederzeit verfügbar ist [3]. In den nächsten 30 Jahren ist mit einer weiteren Verschlechterung der Versorgungssituation zu rechnen, bedingt u.a. durch anhaltendes Wachstum der Weltbevölkerung und der Weltwirtschaft, klimatische Veränderungen, Übernutzung natürlicher Trinkwasserressourcen sowie Landnutzungs- und Territorialkonflikte [4-6]. Um diesem Trend entgegenzuwirken, bedarf es neben einer nachhaltigen Wasserbewirtschaftungsstrategie vor allem der Weiterentwicklung technischer Lösungen für die Wasseraufbereitung.

Ca. 97,5% der natürlichen Wasserressourcen auf der Erde entfallen auf Salzwasser und nur 2,5% auf Süßwasser. Die Aufbereitung von Salz- und Brackwasser stellt daher einen vielversprechenden Ansatz zur langfristigen Sicherung der Trink- und Brauchwasserversorgung dar [7, 8]. Neben thermischen Prozessen (z.B. Destillationsprozesse) werden vorrangig membranbasierte Verfahren zur Wasserentsalzung eingesetzt. Die Umkehrosmose (UO) zeichnet sich hierbei durch eine herausragende Trennleistung und eine vergleichsweise hohe Energieeffizienz aus [9]. Mit einem Marktanteil von 79,4% im Jahr 2015 [10] und einer jährlichen Wachstumsrate (*compound annual growth rate*, CAGR) von 8,7% [11] gilt die UO als Standardverfahren für die Wasserentsalzung.

Aktuelle Forschungs- und Entwicklungsvorhaben zielen darauf ab, die Energie- und Umweltbilanz der UO weiter zu verbessern [12].

Fortschritte im Material- und Anlagendesign [13], die Implementierung von Technologien zur Energierückgewinnung [14] und die Kopplung mit erneuerbaren Energiequellen [15] stellen dabei wichtige Meilensteine dar. Eine große Herausforderung bleibt die langfristige Eindämmung von Biofoulingprozessen [16]. Der Begriff „Biofouling“ bezeichnet in diesem Zusammenhang die unerwünschte Anlagerung und Vermehrung von Mikroorganismen auf der Oberfläche von UO-Kompositmembranen. In der Praxis macht sich Biofouling durch einen Druckabfall im Membranmodul bemerkbar, der zu einer Verringerung des Permeatdurchsatzes führt. Um die Leistungsfähigkeit der Membranen zu erhalten, müssen Gegenmaßnahmen ergriffen werden, die mit erhöhten Energie- und Wartungskosten verbunden sind. Die Biomassebildung auf der Membranoberfläche stellt daher ein gravierendes betriebliches Problem dar, das die Energie- und Kostenbilanz der UO verschlechtert.

Lösungsansätze zur Bekämpfung des Biofoulings erstrecken sich von der Verringerung der mikrobiologischen Vorbelastung des Feedwassers hin zur Hemmung der Adhäsion und Proliferation von Mikroorganismen auf der Oberfläche von UO-Kompositmembranen. Im Allgemeinen wird zwischen prozessbasierten und materialbasierten Antifouling-Strategien unterschieden. Erstere umfassen die Vorbehandlung des Feedwassers sowie die Optimierung des Moduldesigns und der Betriebsbedingungen. Bei den materialbasierten Antifouling-Strategien stehen die intrinsischen Eigenschaften der UO-Kompositmembran im Vordergrund. Durch die Entwicklung neuer Membranmaterialien und die Modifizierung der Membranoberfläche soll die Anlagerung und Vermehrung von Mikroorganismen nachhaltig reduziert werden. Die Aufbringung bakterizider Beschichtungen hat sich hierbei als probates Mittel zur Verminderung der Biofilmbildung erwiesen.

Um ökonomischen, ökologischen und qualitativen Standards zu entsprechen, müssen antimikrobielle Beschichtungen einem umfangreichen Anforderungsprofil gerecht werden. Voraussetzung für eine langanhaltende antimikrobielle Wirkung ist eine hohe Schichtstabilität unter anspruchsvollen Umgebungsbedingungen. Bioaktive Substanzen, die aus wirkstofffreisetzenden Beschichtungen herausgelöst werden, müssen umweltverträglich und im medizinischen Sinne unbedenklich sein. Durch die beabsichtigte oder unbeabsichtigte Zersetzung der Beschichtung dürfen keine Risiken für den Verbraucher entstehen; ebenso darf die Ausbildung von Resistenzen nicht begünstigt werden. Aus ökonomischer Perspektive muss dafür Sorge getragen werden, dass die Filtrationsleistung der Membranen durch die Aufbringung von Beschichtungen nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Beschichtungsverfahren müssen zudem kostengünstig in industriellem Maßstab umsetzbar sein.

Funktionelle Beschichtungen auf Nanopartikelbasis sind ein neuartiger und vielversprechender Ansatz für die antimikrobielle Funktionalisierung von UO-Kompositmembranen. Nanopartikel haben auf Grund ihrer hohen spezifischen Oberfläche einzigartige chemische und physikalische Eigenschaften, die komplexe Wechselwirkungen mit biologischen Systemen ermöglichen.

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit wurden biofunktionelle Beschichtungen auf Basis von Graphenoxid (GO) und metallischen Nanopartikeln entwickelt und systematisch für eine Anwendung auf UO-Kompositmembranen erprobt. Die Konzepte wirkstofffreisetzender und kontaktaktiver Beschichtungen wurden hierbei verglichen und hinsichtlich ihrer anwendungsspezifischen Eignung bewertet.

Vakuumbasierte Beschichtungsverfahren zeichnen sich durch eine hervorragende Reproduzierbarkeit und Adaptierbarkeit aus. Plasmaunterstütztes Magnetronspütern und thermisches Verdampfen wurden daher als technisch anspruchsvolle und ressourcenschonende Alternativen zu nass-chemischen Beschichtungsverfahren untersucht.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Teilaufgaben:

- Entwicklung mehrstufiger Beschichtungsverfahren zur antimikrobiellen Funktionalisierung von UO-Kompositmembranen mit Graphen, GO und Cu-, Ag-, Au-Nanopartikeln
- Morphologische und chemische Schichtcharakterisierung mittels bildgebender und spektroskopischer Verfahren
- Prüfung der Schichtstabilität und der Filtrationsleistung unter anwendungsnahen Bedingungen
- Bewertung der biofunktionellen Performance von Nanopartikelbeschichtungen auf Basis diskontinuierlicher Bewuchsversuche.

Kohlenstoffnanopartikel (CNPs) und metallische Nanopartikel (MNPs) werden im Folgenden getrennt betrachtet. Eine Gesamtbewertung der beiden Konzepte sowie eine wissenschaftlich-technische Einordnung der erzielten Ergebnisse erfolgt im Kapitel „Diskussion“.

2 Stand der Forschung und Technik

2.1 Umkehrosmose zur Wasserentsalzung

Die UO ist ein membrangestütztes Trennverfahren, das vorrangig zur Aufbereitung von Meer- und Brackwasser sowie zur Herstellung von Reinstwasser für die Elektronik-, Pharma- und Energieerzeugungsindustrie eingesetzt wird [17].

Das Funktionsprinzip der UO beruht auf der gerichteten Bewegung von Wassermolekülen durch eine semipermeable Membran, die gelöste Stoffe zurückhält. Als Triebkraft fungiert ein künstlich erzeugter, äußerer Druck. Im Gegensatz zur entropisch begünstigten Osmose findet die Diffusion in Richtung des chemisch höheren Potenzials statt. Um einen Nettofluss durch die Membran zu erzielen, muss der äußere Druck p den osmotischen Differentialdruck $\Delta\pi$ übersteigen. Abbildung 1a zeigt das Funktionsprinzip der UO.

Als Industriestandard für die UO werden anisotrope Dünnschicht-Kompositmembranen verwendet, die erstmals 1981 von Cadotte [18, 19] beschrieben wurden.

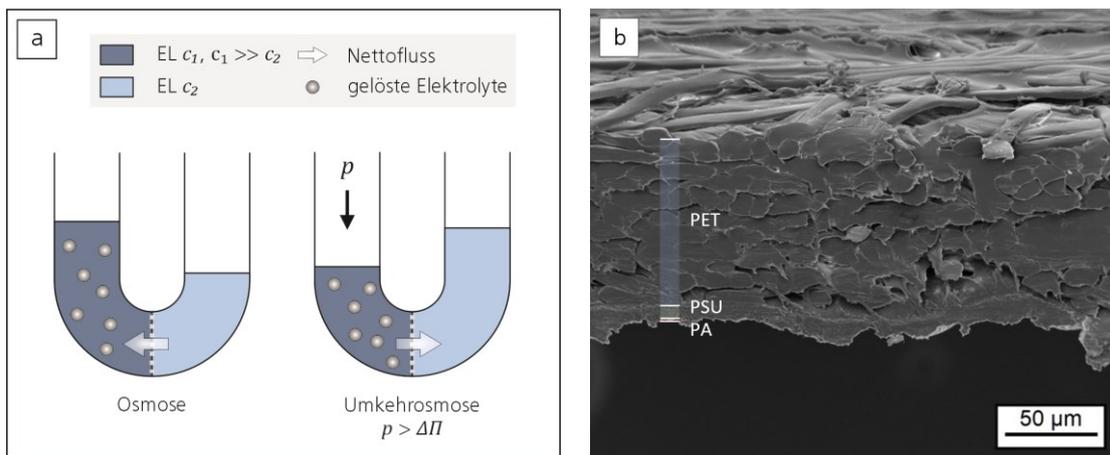


Abbildung 1. Funktionsprinzip der UO. a) Schematische Darstellung der gerichteten Bewegung von Wassermolekülen durch eine semipermeable Membran zwischen zwei Elektrolytlösungen (EL) unterschiedlicher Konzentration (EL c_1 , EL c_2 ; $c_1 \gg c_2$) (modifiziert nach [20]). b) Querschnitt durch eine UO-Membran, bestehend aus einer Polyaramid-Dünnschicht (PA), einer Polysulfon-Stützmembran (PSU) und einem Polyethylenterephthalat-Substrat (PET) (Quanta 3D FEG/ FEI).

Ausgehend von der Membranoberfläche setzt sich die Verbundstruktur der Membran aus folgenden Schichten zusammen:

- Einer Dünnschicht aus Polyamid (PA), die als aktive Trennschicht fungiert (< 200 nm),
- einer mikroporösen Stützmembran aus Polysulfon (PSU, ~ 40 µm)
- sowie einem Stützgewebe aus Polyethylenterephthalat (PET, ~ 150 µm).

Abbildung 1b zeigt einen Querschnitt durch eine Dünnschicht-Kompositmembran, aufgenommen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM). Die Polyamid-Dünnschicht hat eine raue, nodulare Oberflächenbeschaffenheit, die als „Ridge-and-Valley“-Struktur bezeichnet wird und eine hohe spezifische Oberfläche bedingt [21]. Um eine möglichst dünne und stabile Trennschicht zu erzeugen, wird das Syntheseverfahren als Grenzflächenpolymerisation umgesetzt. Der Reaktionsmechanismus beruht auf der Polykondensation von multifunktionellen Aminen und Säurechloriden an der Grenzfläche zweier unterschiedlich polarer, nicht mischbarer Phasen (z.B. n-Dekan und Wasser). Abbildung 2 zeigt exemplarisch die Polykondensation von m-Phenylendiamin (m-PDA) und Trimesoylchlorid (TMC) unter Bildung aromatischen Polyamids.

Die Grenzflächenpolymerisation ist ein diffusionskontrollierter Prozess, der durch die Verfügbarkeit der Reaktanten (m-PDA, TMC) an der Grenzfläche limitiert wird. Der Polymerfilm an der Phasengrenze bildet eine Barriere für die Monomere, wodurch die Reaktion zum Erliegen kommt.

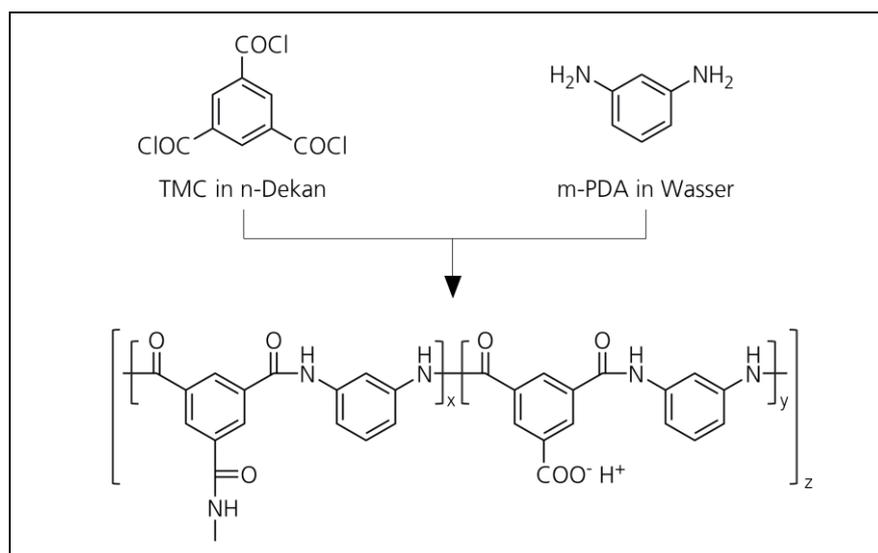


Abbildung 2. Grenzflächenpolymerisation von m-PDA und TMC unter Bildung von aromatischem Polyamid (modifiziert nach [22]).

Die unvollständige Konversion der Reaktanten hat zur Folge, dass residuale Amino- und Carboxylgruppen im Produkt verbleiben [23, 24]. Die intrinsische Struktur der Polymers ähnelt einer elektrochemischen Doppelschicht mit einer dichten, positiv geladenen Unterseite und einer vergleichsweise rauen, negativ geladenen Oberseite [21, 24]. Der Polymerisations- und Quervernetzungsgrad der Polyaramidschicht hat Einfluss auf die Diffusionsfähigkeit und den Salzurückhalt der UO-Kompositmembran [25]. Ein hoher Quervernetzungsgrad führt zu einer Verminderung der effektiven Porengröße, die mit einer Verbesserung der Trennleistung einhergeht [22].

Der Stofftransport in Dünnschicht-Kompositmembranen kann durch verschiedene Modelle mathematisch beschrieben werden [23], darunter das Porenflussmodell [26], das Modell der irreversible Thermodynamik [27], die erweiterte Nernst-Planck-Gleichung [28] sowie die Maxwell-Stefan-Gleichung [29]. Eine gute Annäherung an empirische Daten wird mit dem Lösungs-Diffusions-Modell erzielt [30]. Das Modell beruht auf der Annahme, dass dem Stofftransport in der Membran eine homogene Diffusion durch eine dichte, nicht-poröse Schicht zugrunde liegt [23]. Nach dem 1. Fick'schen Gesetz ist der Wasserfluss J_i durch die Membran proportional zum Druckgradienten, der sich aus dem äußeren Differenzdruck Δp und dem osmotischen Differenzdruck $\Delta \Pi$ zusammensetzt (Gl. 1) [31].

$$J_i = P_0(\Delta p - \Delta \Pi) \quad (1)$$

Die Proportionalitätskonstante ist der Durchlässigkeitskoeffizient P_0 , der seinerseits vom Diffusionskoeffizienten D_i , dem Sorptionskoeffizienten K_i , der Konzentration c_i , dem molaren Volumen V_i , der Schichtdicke Δx , der Gaskonstante R und der Temperatur T abhängt (Gl. 2) [31].

$$P_0 = \frac{D_i K_i c_i V_i}{\Delta x R T} \quad (2)$$

Die Wassermoleküle bewegen sich durch freie Volumina im Subnanometerbereich, die auf die thermische Bewegung der Polymerketten zurückzuführen sind. Mittels Positronen-Annihilations-spektroskopie wurde der mittlere Durchmesser der freien Volumina (0,20 nm – 0,29 nm) bestimmt [31]. Im Gegensatz zu porösen Membransystemen, deren Separationsmechanismus allein auf Größenausschluss beruht, hängt der Stofftransport in der UO von der Diffusionsfähigkeit und Löslichkeit der permeierenden Spezies ab. Auf diese Weise können auch Substanzen gleicher Molekülgröße getrennt werden, sofern sich ihr Diffusionskoeffizient signifikant unterscheidet [17].

Grundsätzlich korreliert der Stoffrückhalt in der UO mit dem effektiven Molekül-/Ionenradius und dem Molekulargewicht gelöster Spezies. Komponenten mit einem Molekulargewicht > 100 g/mol werden in der Regel gut zurückgehalten; gleiches gilt für multivalente Ionen [17]. Molekulardynamiksimulationen zeigen, dass der Rückhalt hydratisierter Ionen von der elektrostatischen Anziehungskraft zwischen Ion und Hydrathülle abhängig ist [32]. Bei vergleichbarer Molekülgröße werden organische Spezies oft schlechter zurückgehalten als anorganische Ionen [32].

Um einen wirtschaftlichen Permeatdurchsatz zu erzielen, werden im industriellen Maßstab Filtrationssysteme mit einer hohen spezifischen Oberfläche angestrebt. UO-Kompositmembranen sind in Form von Wickel-, Hohlfasern-, Röhren- und Plattenmodulen erhältlich. Wickelmodule stellen auf Grund ihrer hohen Packungsdichte und ihrer vergleichsweise niedrigen Produktionskosten die bevorzugte Modulkonfiguration dar [17]. In Abbildung 3 sind Aufbau und Funktionsweise eines Wickelmoduls schematisch dargestellt. Für eine detaillierte Beschreibung der Modulkonfiguration und des Filtrationsprozesses sei auf Baker [17] verwiesen.

Dem Wickelmodul liegt eine Sandwichstruktur aus Flachbahnmembranen und Abstandhaltern (Spacern) zugrunde. Die UO-Kompositmembranen werden an drei Seiten abgedichtet. Auf diese Weise werden Membranumschläge erzeugt, die durch Permeatspacer getrennt und zum zentralen Sammelrohr geöffnet sind. Das Feedwasser wird tangential zur Membranoberfläche eingespeist. Ein Teil des Feedwassers (Permeat) durchdringt die Membran und bewegt sich entlang der Permeatspacer spiralförmig nach innen zum zentralen, perforierten Sammelrohr. Durch die Feedwasser-Spacer wird eine turbulente Strömung erzeugt, die den Konzentrationsgradienten an der Membranoberfläche (Konzentrationspolarisation) minimiert und der Anlagerung von Fouling-Bildnern entgegenwirkt.

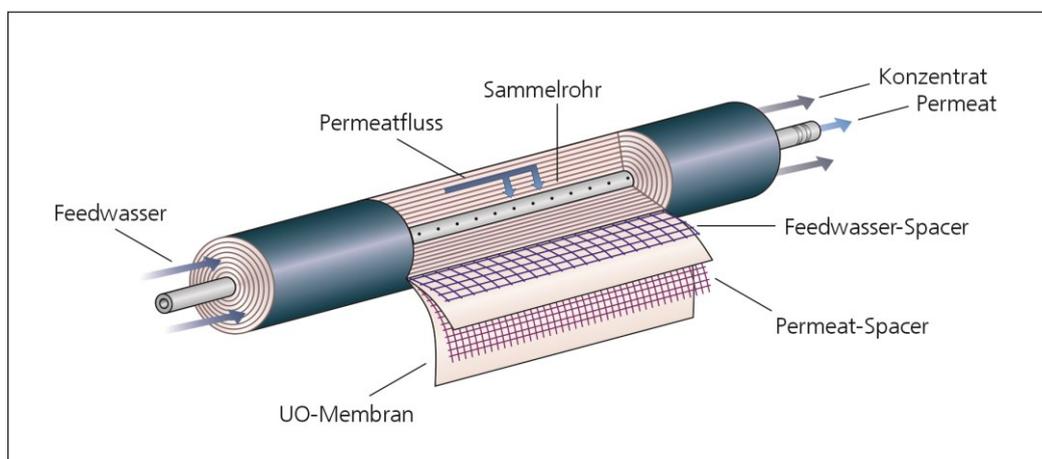


Abbildung 3. Schematische Darstellung eines Wickelmoduls für die UO (modifiziert nach [33])

In der Praxis lassen sich Foulingprozesse trotz optimierten Moduldesigns oft nur bedingt kontrollieren.

2.2 Fouling in der Membrantechnik

Der Begriff *Fouling* bezeichnet in der Membrantechnik die unerwünschte Anlagerung von Substanzen und Organismen an technischen Oberflächen (z.B. Membranen, Abstandhalter). Es handelt sich hierbei stets um einen adversen Effekt, der Funktionseinschränkungen bedingt. In Abhängigkeit von der Substanzklasse, die das Fouling verursacht, wird zwischen Scaling (anorganische Substanzen), organischem Fouling, Biofouling (Mikroorganismen) und partikulärem Fouling (ungelöste organische und anorganische Substanzen) unterschieden. In der Praxis treten häufig Mischformen auf, die mehrere Substanzklassen beinhalten [34].

2.2.1 Betriebliche und wirtschaftliche Bedeutung

Eine Studie der Technischen Universität Delft kommt zu dem Schluss, dass knapp ein Viertel (24% \pm 3%) der Betriebskosten von großtechnischen UO-Anlagen direkt oder indirekt auf Fouling zurückzuführen ist [35]. Mehraufwände für Energieverbrauch, Reinigung und Materialersatz tragen hierbei in unterschiedlichem Umfang zur Kostenbilanz bei.

Die Verblockung der Membranoberfläche hat einen Anstieg des Filtrationswiderstandes zur Folge, der sich in einer Zunahme des Transmembrandrucks (TMP) äußert. In Abhängigkeit vom Schweregrad des Foulings können unterschiedliche Gegenmaßnahmen ergriffen werden. Um den Permeatfluss aufrechtzuerhalten, wird zunächst der Betriebsdruck erhöht. Übersteigt der TMP ein kritisches Maß, muss das Membranmodul einer Reinigungsprozedur (*cleaning in place*, CIP) unterzogen werden. Eine Reihe von Faktoren wirkt sich hierbei auf die Betriebskosten der UO aus [35], darunter:

- steigender Energiebedarf durch CIP und Anpassung der Betriebsparameter (z.B. Druck),
- Produktionsausfall (z.B. Stillstandzeiten im Rahmen der Reinigung),
- Verbrauch und Entsorgung von Reinigungschemikalien für CIP (z.B. Zitronensäure),
- Beeinträchtigung von Permeatqualität und -quantität,
- verringerte Modullebensdauer.

Der vorzeitige Austausch von Membranmodulen wird dabei als maßgeblicher Kostenfaktor angesehen [35].

In der Praxis werden verschiedene betriebliche und verfahrenstechnische Maßnahmen ergriffen, um Foulingprozessen vorzubeugen. Durch geeignete Vorreinigungsstufen (z.B. Ultrafiltration) wird die Belastung des Feedwassers minimiert [36]. Hohe Strömungsturbulenzen im Membranmodul, verbunden mit einer entsprechenden Scherbeanspruchung, erschweren die Anlagerung von Substanzen und Mikroorganismen [37]. Durch die Optimierung des Moduldesigns [38] und der Spacergeometrie [39] kann die Foulingresistenz von Membranmodulen verbessert werden. Das Real-Time-Monitoring von Betriebsparametern (z.B. TMP) ermöglicht zudem eine smarte und ressourcenschonende Steuerung des Filtrations- und Reinigungsprozesses [40, 41].

Eine besondere Herausforderung für den Betrieb von UO-Anlagen stellt das Biofouling dar. Durch die Reproduktionsfähigkeit der Mikroorganismen und die Stabilität biogener Beläge sind herkömmliche Reinigungsverfahren nur bedingt im Stande, der Membranverblockung langfristig vorzubeugen [42, 43]. Die Verringerung von Keimen im Zulauf (z.B. durch Desinfektion) verzögert zwar die Primäradhäsion von Mikroorganismen, führt aber nicht zwangsläufig zu einer nachhaltigen Reduktion des Biofoulings auf der Membranoberfläche [34]. Entscheidend für die Proliferation der Mikroorganismen und die Ausbildung von Biofilmen sind vielmehr die Betriebsparameter der UO-Anlage, die Substrateigenschaften und die Verfügbarkeit von Nährstoffen [34, 44]. Zwischen den verschiedenen Foulingarten können zudem komplexe synergistische Wechselwirkungen bestehen, die die Kontrolle über den Foulingprozess erschweren [45-47].

Am Beispiel der UO-Anlage Water Factory 21 (California, USA) wurden die direkt oder indirekt durch Biofouling verursachten Mehrkosten auf jährlich 728 T\$ (entspricht 30% der Betriebskosten) geschätzt [34]. Neben einer deutlich verkürzten Modulstandzeit (4 statt 8 Jahre) wurden u.a. 25% des zusätzlichen Energiebedarfs für den Betrieb der UO-Anlage auf Biofouling zurückgeführt [34]. Vor diesem Hintergrund kommt der Untersuchung und Kontrolle von Biofoulingprozessen eine große operationale und wirtschaftliche Bedeutung zu. In den folgenden Abschnitten 2.2.2 und 2.2.3 werden die Grundlagen der Biofilmbildung sowie materialbasierte Konzepte zur Bekämpfung des Biofoulings vorgestellt.

2.2.2 Biofouling

Mikroorganismen bevorzugen eine sessile, oberflächengebundene Lebensweise [48]. Durch die Anhaftung und Vermehrung von Mikroorganismen auf Oberflächen entstehen Biofilme, d.h. komplexe polymikrobielle Gemeinschaften mit hoher Zelldichte, die sich in einer Matrix aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) befinden. Die EPS-Matrix setzt sich aus biogenen Makromolekülen (u.a. Polysaccharide, Proteine, Lipide, extrazelluläre DNA) zusammen, die von den Mikro-

organismen gebildet werden und dem Biofilm eine räumliche Organisationsstruktur sowie mechanische Stabilität verleihen. Durch die hydrogelartige Konsistenz kann der Biofilm als viskoelastische Sekundärmembran betrachtet werden [34]. Gegenüber einer frei suspendierten, planktonischen Lebensweise bietet die Organisation in Biofilmen den Mikroorganismen entscheidende Vorteile [49]. Die Biofilmmatrix fungiert als Molekularsieb und begünstigt die Anreicherung von Nährstoffen [34]. Durch interzellulären Stoffaustausch, Differentiation und horizontalen Gentransfer entstehen synergistische Wechselwirkungen, die eine optimale Ressourcennutzung gewährleisten [44]. Die EPS-Matrix bietet den Mikroorganismen Schutz vor chemischen und mechanischen Einflüssen (z.B. Scherkräfte, Biozide) [49]. In der Folge steigt die Toleranz der Mikroorganismen gegenüber veränderten Umweltbedingungen [50].

Der Biofilmbildung liegt ein mehrstufiger Prozess zugrunde, der in Abbildung 4 schematisch dargestellt ist. Auf der Membranoberfläche lagert sich zunächst ein Konditionierungsfilm aus organischen Substanzen und biogenen Makromolekülen (z.B. Fulvo- und Huminsäuren, Lipopolysaccharide) ab [51, 52], der die Anheftung von Mikroorganismen sowohl begünstigen als auch erschweren kann [53-55]. Die Erstbesiedlung der Membranoberfläche mit Mikroorganismen wird durch den vertikalen Transportvektor der Filtration begünstigt und ist reversibel; innerhalb kurzer Zeitspannen erfolgt eine irreversible Anhaftung [56, 57]. Die Primäradhäsion der Bakterienzellen beruht hierbei vorrangig auf unspezifischen physikalischen Wechselwirkungen, darunter Wasserstoffbrückenbindungen sowie hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen [34, 58]. Während raue [59, 60], hydrophobe [61] Oberflächen das Aufwachsen von Biofilmen begünstigen, bewirken oberflächenaktive und chaotrope Substanzen eine signifikante Hemmung der Bakterienadhäsion [34]. Durch die Freisetzung von EPS wird die Bindung an das Substrat stabilisiert [62]. In der anschließenden Phase exponentiellen Wachstums bilden die adhärennten Mikroorganismen durch Zellteilung Kolonien aus. Die Oberfläche der UO-Membran wird flächig besiedelt. Der reife Biofilm besteht aus dreidimensionalen, irregulären Aufwuchsstrukturen, die den konvektiven Stofftransport und den Nährstoffaustausch begünstigen [34, 63]. In der Plateauphase wird die Zelldichte der Population durch *Quorum sensing* reguliert [64]. Die Zunahme des Strömungswiderstandes mit steigender Filmdicke führt zur partiellen Erosion des Belages und zur Freisetzung von Mikroorganismen in das umgebende Medium.

In der Membrantechnik treten Biofilme ubiquitär auf und sind bei einer nicht-sterilen Betriebsweise unvermeidbar. Von Biofouling wird gesprochen, wenn die durch mikrobiellen Bewuchs hervorgerufenen Funktionseinschränkungen ein kritisches Maß überschreiten und Gegenmaßnahmen (z.B. Reinigung) erforderlich machen.

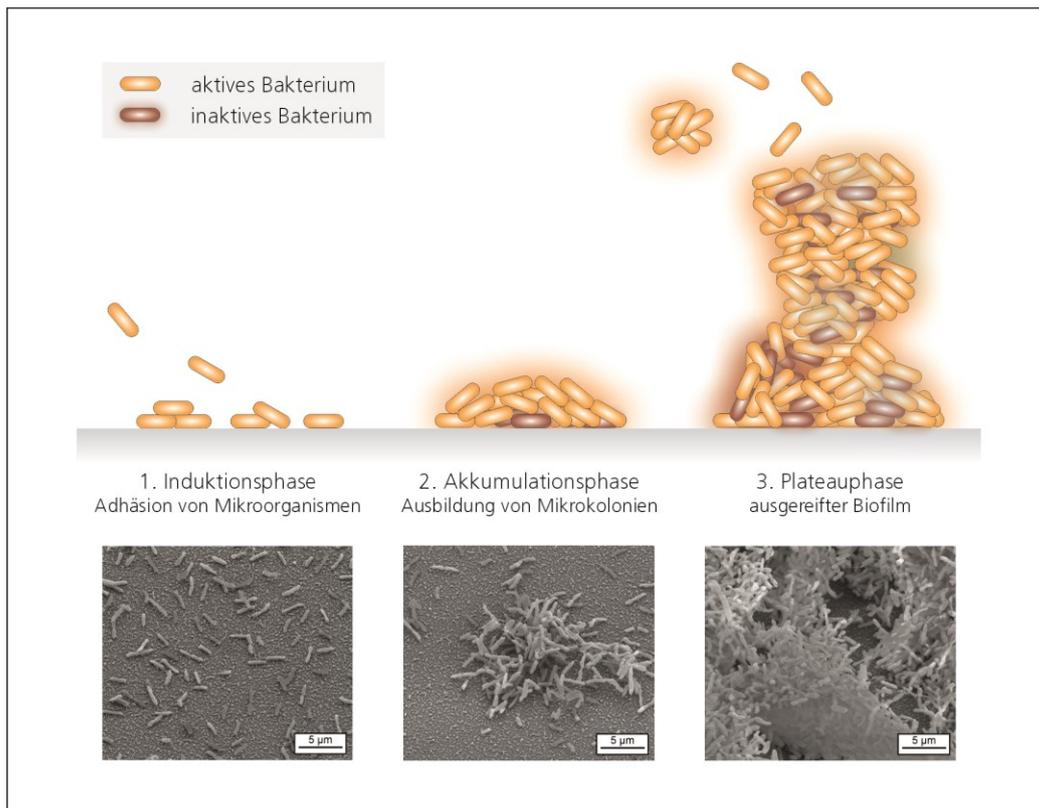


Abbildung 4. Stadien der Biofilmbildung (modifiziert nach [65]).

Nach [34] ist dies der Fall, wenn der Permeatdurchsatz um 25-30% reduziert wird. Die Autopsie betroffener Membranmodule hat gezeigt, dass im reifen Biofilm hohe Zelldichten (10^8 - 10^{11} Zellen/g Nettogewicht) erreicht werden [66]. Bakterien der Gattungen *Pseudomonas* und *Corynebacterium* zählen neben den Schlauchpilzen *Penicillium* und *Trichoderma* zu den Hauptfoulingbildnern in UO-Anlagen [67]. Struktur, Ausprägung und Zusammensetzung des Biofilms sind dabei in hohem Maße vom Feedwasser und den Betriebsbedingungen der UO-Anlage abhängig [34, 37]. Maßnahmen zur Bekämpfung von Biofoulingprozessen sollten daher möglichst unspezifisch, aber hochwirksam sein. Unter dem Gesichtspunkt einer nachhaltigen Wasseraufbereitung müssen neben betrieblichen auch ökonomische und ökologische Aspekte Berücksichtigung finden.

2.2.3 Materialbezogene Konzepte zur Bekämpfung der Biofilmbildung

Materialbasierte Strategien zur Bekämpfung von Biofoulingprozessen sind darauf ausgelegt, die Primäradhäsion von Mikroorganismen zu erschweren (antiadhäsiver Wirkungsmechanismus) und der Zellproliferation entgegenzuwirken (biozider Wirkungsmechanismus). Durch die Kombination von materialbasierten und operationalen Antifouling-Maßnahmen kann die Standzeit von UO-Modulen verlängert und die Energie- und Ressourceneffizienz der Wasseraufbereitung verbessert

werden. In der Vergangenheit wurden zahlreiche Ansätze erprobt, um die Oberfläche von UO-Membranen unter Beibehalt der Filtrationsperformance antimikrobiell zu funktionalisieren. Verschiedene Hersteller (z.B. Nitto Denko, SUEZ) bieten inzwischen UO-Membranen mit erhöhter Foulingresistenz an, denen eine optimierte Oberflächenstruktur und -zusammensetzung zugrunde liegt. Gängige materialbasierte Antifouling-Konzepte sind in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

Da die Oberfläche von Mikroorganismen in der Regel eine negatives Zeta-Potenzial aufweist [34, 68], können gleichartig geladene funktionelle Gruppen auf der Membranoberfläche die elektrostatische Abstoßung von Bakterien begünstigen und der Adhäsion entgegenwirken [34, 61]. Um eine hohe Resistenz gegen positiv und negativ geladene Substanzen (z.B. kationische Tenside) zu erzielen, sollte die Membranoberfläche eine neutrale Gesamtladung aufweisen (Abb. 5a) [69]. Eine hohe Biofouling- und Scaling-Resistenz wurde u.a. für zwitterionische Beschichtungen auf Basis von Polysulfobetain [70] und Phosphorylcholin [71] beschrieben. Zwitterionische Moleküle verleihen der Membran superhydrophile Benetzungseigenschaften, die der Adhäsion von Foulingbildnern entgegenwirken und die Effizienz des CIP erhöhen [72-74].

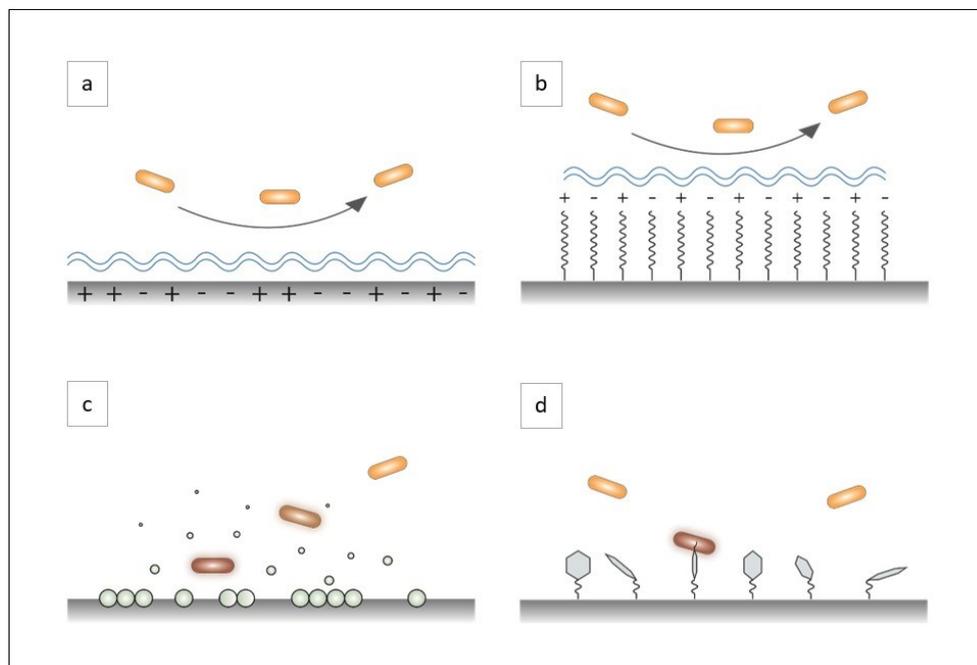


Abbildung 5. Materialbasierte Konzepte für die antimikrobielle Funktionalisierung von Oberflächen (modifiziert nach [20]). a) Ladungsneutrale, hydrophile Oberflächenfunktionalisierung, b) sterische Hinderung am Beispiel kammartiger, ladungsneutraler Polymerbürsten, c) biozide, wirkstofffreisetzende Beschichtung (z.B. MNPs), d) kontaktaktive Beschichtung (z.B. GO).

Unter den nichtionischen hydrophilen Polymeren wurden Polyethylenglykol [75], Polyvinylalkohol [76] und Polydopamin [77, 78] auf Grund ihrer hervorragenden Antifouling-Eigenschaften intensiv beforscht. Amphiphile Co-Polymere weisen auf molekularer Ebene eine heterogene Zusammensetzung aus hydrophilen und hydrophoben Bereichen auf, die Wechselwirkungen zwischen den Foulingbildnern (z.B. Proteine, Mikroorganismen) und der Membranoberfläche erschweren [74, 79]. Neben der Oberflächenladung und Benetzbarkeit können auch sterische Effekte (z.B. kammartige Polymerbürsten, Abb. 5b) zur Abwehr von Mikroorganismen beitragen [74]. Aktuelle Forschungsvorhaben zielen darauf ab, Stimulus-responsive Fouling-Release-Beschichtungen zu entwickeln [80]. Durch einen physikalischen oder chemischen Trigger (z.B. Temperatur, pH-Wert, elektromagnetische Strahlung) werden Konformationsänderungen in einer Polymerbeschichtung hervorgerufen, die zur Freisetzung adhärerter Beläge führen. Zu den Stimulus-responsiven Makromolekülen, die in diesem Zusammenhang untersucht wurden, zählen u.a. Poly(*n*-iso-propylacrylamid) (PNIPAAm), Polyacrylamid-Acrylsäure-Copolymere (PAAm-co-FAA) und quervernetzte Chitosan-Hydrogele [80].

Die Anbindung bewuchshemmender Makromoleküle kann mit verschiedenen Oberflächenmodifizierungstechniken realisiert werden, darunter Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) [81], Pfropfcopolymerisation [74], Plasmapolymerisation [82], Click-Chemie [83] und initiierte chemische Gasphasenabscheidung (iCVD) [84]. Herausforderungen bestehen im Hinblick auf die langfristige Stabilität antiadhäsiver Funktionalitäten unter anwendungsnahen Bedingungen (z.B. Delamination durch Scherkräfte) [69]. Vielfach hat die Aufbringung makromolekularer Beschichtungen zudem eine Verringerung der Filtrationsleistung zur Folge [85]. Durch Plasmaaktivierung können polare, hydrophile Funktionalitäten auf der Membranoberfläche erzeugt werden, die mit einem Anstieg der Permeabilität einhergehen [86]. Dabei gilt zu beachten, dass die chemische Modifizierung nur temporär stabil ist und die Dichte polarer Gruppen mit der Zeit abnimmt [87, 88]. Darüber hinaus kann die Plasmabehandlung zu einer Nachvernetzung der Polyaramidschicht führen [86].

Da die Biodiversität natürlicher mikrobieller Gemeinschaften die Entwicklung von differenzierten Anpassungsstrategien begünstigt, ist die antiadhäsive Wirkung von bewuchshemmenden Beschichtungen bei Mischpopulationen in der Regel deutlich schwächer ausgeprägt als bei Reinkulturen [34]. Mit wenigen Ausnahmen (z.B. strukturell veränderliche Fouling-Release-Beschichtungen) bieten bewuchshemmende Oberflächen nach der Primäradhäsion von organischen Stoffen (Konditionierungsfilm) und Mikroorganismen kaum Schutz vor der Entstehung von Biofouling. Um dem Wachstum und der Vermehrung von Mikroorganismen langfristig entgegenzuwirken,

können biozide Funktionalitäten aufgebracht werden. Hierbei wird zwischen wirkstofffreisetzen- den (Abb. 5c) und kontaktaktiven Beschichtungen (Abb. 5d) unterschieden [89]. Wirkstofffreiset- zende Materialien spielen insbesondere im biomedizinischen Bereich eine große Rolle [90]. Durch die kontrollierte Abgabe von Antibiotika aus Implantaten und Wundverbänden können etwa bak- terielle Infektionen nachhaltig bekämpft werden [91]. Für Membrananwendungen wurden wirk- stofffreisetzen- de Beschichtungen auf Basis von MNPs (z.B. Cu, Ag) und photokatalytischen Me- talloxiden (TiO_2 , ZnO) beschrieben [92]. Durch die Freisetzung antimikrobieller Spezies (z.B. Me- tallionen, Hydroxylradikale) werden Mikroorganismen im umgebenden Medium abgetötet. Die spezifische Wirkungsweise von MNPs wird in Abschnitt 2.2.4 erläutert. Herausforderungen beste- hen grundsätzlich im Hinblick auf die langfristige Wirksamkeit biozidfreisetzender Systeme, die einerseits durch Materialverbrauch (Biozidfreisetzung) und andererseits durch mikrobielle Anpas- sungsstrategien (Resistenzbildung) konterkariert wird. Da die antimikrobielle Wirkung von kon- taktaktiven Funktionalitäten auf adhärierende Mikroorganismen beschränkt ist, tragen diese nicht zur Ausbildung von mikrobiellen Resistenzen bei [89]. Eine hohe Wirksamkeit gegen gramnegative und -positive Bakterien wurde u.a. für quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze beschrie- ben [93, 94]. Der zugrunde liegende Wirkungsmechanismus konnte bisher nicht vollständig auf- geklärt werden und ist Gegenstand aktueller Forschungsvorhaben [93]. Es wird angenommen, dass quaternäre Ammoniumsalze auf Grund ihrer hohen positiven Ladungsdichte elektrostatische Wechselwirkungen mit der negativ geladenen Oberfläche von Bakterienzellen eingehen können [74]. Die hydrophoben Bereiche des amphiphilen Copolymers beeinträchtigen Struktur und Funk- tionalität der Zellmembran, was letztendlich zur Inaktivierung der Mikroorganismen führt [74]. Neben kationischen, amphiphilen Polymeren weisen auch CNPs (z.B. Kohlenstoffnanoröhren, Gra- phen) kontaktaktive Eigenschaften auf, die im nachfolgenden Abschnitt 2.2.4 beschrieben wer- den.

2.2.4 Antimikrobielle Beschichtungen auf Nanopartikelbasis

Kohlenstoffbasierte Nanopartikel. CNPs sind nanoskalige Materialien, die ein Gerüst aus sp^2 - (z.B. Graphen) oder sp^3 -hybridisierten (z.B. Nanodiamanten) Kohlenstoffatomen aufweisen. Entspre- chend der gängigen Definition von Nanopartikeln weisen CNPs in mindestens einer Dimension äußere Abmessung von 1 nm bis 100 nm auf [95]. In Abhängigkeit von der Bindungsstruktur und der Erscheinungsform werden verschiedene Arten von CNPs unterschieden, darunter Kohlenstoff- nanoröhren (carbon nanotubes, CNT), Graphen, Fullerene und Nanodiamanten. Graphen ist eine sp^2 -hybridisierte Modifikation des Kohlenstoffs mit zweidimensionaler Anordnung, die als Grund- struktur von Kohlenstoffnanoröhren, Fullerenen und Graphit angesehen werden kann. Aufgrund

ihrer einzigartigen Eigenschaften (z.B. elektrische und thermische Leitfähigkeit, Biokompatibilität und -degradierbarkeit, Fluoreszenz) wurden CNPs in den letzten 20 Jahren intensiv erforscht und für verschiedene Anwendungsfelder des Bioengineerings, darunter Bioimaging, Gentherapie und Theranostik, erprobt [96-98]. Graphen und seine Derivate weisen zudem hervorragende antimikrobielle, antivirale und antimykotische Eigenschaften auf [99], denen ein komplexes Zusammenspiel von physikochemischen Wirkungsmechanismen zugrunde liegt [100]. Hu et al. [101] konnten am Beispiel von *E. Coli* zeigen, dass die Exposition von prokaryotischen Zellen gegenüber CNPs zu einer signifikanten Reduktion der Zellvitalität (hier: 98,5%) führt. Die Mehrheit der *E. Coli*-Zellen wies einen Verlust der strukturellen Integrität auf, den die Autoren der Studie auf die physische Disruption der Bakterienzellmembran zurückführen. Nach der Insertionstheorie fungieren die scharfen Kanten von CNPs als Nanoklingen, die die Bakterienzellmembran durchdringen und zur Freisetzung von Zellorganellen und Zytoplasma führen [102-104]. Experimentell validierte Molekulardynamiksimulationen zeigen, dass Graphen-Nanopartikel Phospholipide aus der Lipiddoppelschicht der Zellmembran extrahieren können [105]. Als Triebkraft fungieren hierbei dispersive Wechselwirkungen zwischen den CNPs und den Lipidmolekülen [105]. Durch Ladungstransfer zwischen der Zellmembran und den CNPs kann oxidativer Stress ausgelöst werden, der die Atmungskette der Mikroorganismen beeinträchtigt und die Zellmembran schädigt (z.B. Lipidperoxidation) [106]. Eine Beteiligung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS, z.B. Wasserstoffperoxid, Hydroxylradikale) wurde u.a. von Gurunathan et al. beschrieben [107-109]. Carpio et al. [110] postulieren, dass Graphen-Nanopartikel auf Grund ihrer hohen Flexibilität Bakterienzellen einhüllen und von der Umwelt isolieren können. Durch die Beschädigung der Zellmembran und die Beeinträchtigung der Zellfunktionen wird eine bakterizide/bakteriostatische Wirkung erzielt. Die z.T. disparaten Ergebnisse der genannten Studien weisen darauf hin, dass der antibakteriellen Aktivität von CNPs verschiedene Wirkungsmechanismen zugrunde liegen, die sich synergistisch ergänzen können. Zudem hängt die Inaktivierungsrate von den getesteten Mikroorganismen ab [111]. Für humane Zelllinien wurden sowohl zytotoxische [112] als auch wachstumsstimulierende [113] Effekte beschrieben.

Durch den hydrophoben Charakter vieler kohlenstoffbasierter Nanopartikel wird die breite Anwendung von Graphen beschränkt. In wässrigen Lösungen neigen Graphen-Nanopartikel zur Agglomeration, wodurch die spezifische Oberfläche und die Wahrscheinlichkeit von Wechselwirkungen mit Mikroorganismen reduziert wird. Die chemische Modifizierung von Graphen, insbesondere die partielle Oxidation zu GO [114], kann die Dispergierbarkeit in polaren Lösungsmitteln und damit die Verarbeitbarkeit deutlich verbessern [115, 116].

Der Einfluss von Oxidationsgrad [104] und Partikelgröße [103, 108, 117, 118] auf die antimikrobielle Aktivität von CNPs wurde eingehend untersucht. Unter identischen Versuchsbedingungen zeigte GO die höchste antimikrobielle Aktivität gegen Bakterien des Stammes *E. coli*, gefolgt von reduziertem GO (rGO), Graphit und Graphitoxid [104]. Die beobachteten Unterschiede werden auf die Defektdichte und die Partikelgröße zurückgeführt. Sauerstofffunktionelle Gruppen (z.B. -OH, -COOH) verleihen den CNPs amphiphile Eigenschaften, die Wechselwirkungen mit polaren Molekülen und Ionen erleichtern [99].

Die antimikrobielle Funktionalisierung von UO-Membranen mit Graphen-Derivaten wurde in der Vergangenheit intensiv erforscht [92]. Aufgrund ihrer einzigartigen strukturellen und mechanischen Eigenschaften können Graphen und GO auch als freistehende Separationsschicht fungieren [119, 120]. Ein detaillierter Überblick zum Stand der Forschung kann Zhu et al. [121] entnommen werden. Von da Silva et al. [122] und Chae et al. [123] wird die Einarbeitung von GO in die Polyamid-Matrix der TFC-Membran beschrieben. Gegenüber Oberflächenmodifizierungsverfahren haben additive Fertigungstechniken den Nachteil, dass eine Anpassung des Herstellungsprozesses erforderlich ist. Darüber hinaus können die Volumeneigenschaften der Membran durch Beimengung biozider Additive verändert werden [121]. Die Immobilisierung von GO auf der Oberfläche der UO-Membran erfolgt vielfach unter Verwendung eines Carbodiimid-Vernetzers [124-126]. Von Huang et al. [127] wurde erstmals eine photoreaktive Synthesestrategie zur kovalenten Anbindung von GO beschrieben. Die GO-funktionalisierten Membranen zeigten eine 17-fache Verringerung des Biofouling (*E. Coli*) im Batch-Versuch und eine reduzierte Proteinanlagerung (bovines Serumalbumin, BSA) unter Cross-Flow-Bedingungen. Neben der bioziden Wirkung von GO wurde auch eine Verbesserung der Chlorresistenz beschrieben [128]. Herausforderungen bestehen grundsätzlich im Hinblick auf die Filtrationsleistung funktionalisierter Membranen [121, 129]. Durch die Verbesserung bestehender Syntheseprozesse und die Erprobung neuer Reaktions- und Beschichtungsverfahren muss ein tragfähiger Kompromiss zwischen Permeabilität, Trennleistung und antimikrobieller Wirksamkeit gefunden werden. Um GO-funktionalisierte Membranen industriell zu implementieren, müssen ökonomische und betriebliche Aspekte (z.B. Reaktionsdauer, Entsorgung von Prozesschemikalien) vermehrt Berücksichtigung finden.

Metallische Nanopartikel. Schon seit der Antike ist die desinfizierende Wirkung von Silber und Messing bekannt. Die erste systematische Beschreibung dieses Effektes geht auf den Schweizer Botaniker Carl Wilhelm Nägeli zurück, der die schädigende Wirkung von Metallkationen untersuchte und den Begriff der *Oligodynamie* prägte [130]. Antimikrobielle Eigenschaften wurden u.a. für die Schwermetalle Hg, Ag, Cu, Zn, Pb, Ga, Au und Os beschrieben [131]. Die biozide Wirkung

hängt dabei maßgeblich von der Reaktivität und Löslichkeit der vorliegenden Verbindung ab. Von Workentine et al. [131] wurde zudem ein Zusammenhang zwischen der antibakteriellen Toxizität und der Schwefelaffinität von Metallkationen festgestellt. Nach heutigem Kenntnisstand liegt dem oligodynamischen Effekt ein komplexer Wirkungsmechanismus zugrunde [132], der in Abbildung 6 schematisch dargestellt ist.

Durch die Aufnahme großer Mengen nicht-essentieller Metallkationen kann die Homöostase prokaryotischer Zellen gestört werden [133]. Infolgedessen kann es zu Proteinfehlfunktionen und zum Verlust der Enzymaktivität kommen [132]. Multivalente Metalle können Oxidationsprozesse (z.B. die Fenton-Reaktion) katalysieren [132], die zur oxidativen Schädigung von Proteinen, Lipiden und DNA beitragen [134]. Durch die Inhibierung von Antioxidation (z.B. Glutathion) werden gleichzeitig die zelleigenen Abwehrmechanismen geschwächt [132]. Für Mn (II), Cr (VI), Co (II), Mo (IV), Sb (III) und As (III) wurden mutagene Eigenschaften nachgewiesen [132]. Am Beispiel von *E. coli* konnte gezeigt werden, dass hohe Metallkonzentrationen die physische Integrität der Zellmembran beeinträchtigen [135]. Einige Metalle, darunter Silber, stören zudem die Funktionsfähigkeit der Atmungskette [136]. Die Transportpfade, die zur Aufnahme nicht-essentieller Metalle führen, konnten bisher nicht abschließend geklärt werden. Eine Beteiligung membranständiger Transportproteine (z.B. β -barrel-Porine) gilt als wahrscheinlich [132].

Die Bioverfügbarkeit und Mobilität von Metallkationen kann durch Bindung an niedermolekulare Liganden (z.B. Phosphatkomplexe, Siderophore) verbessert werden [104].

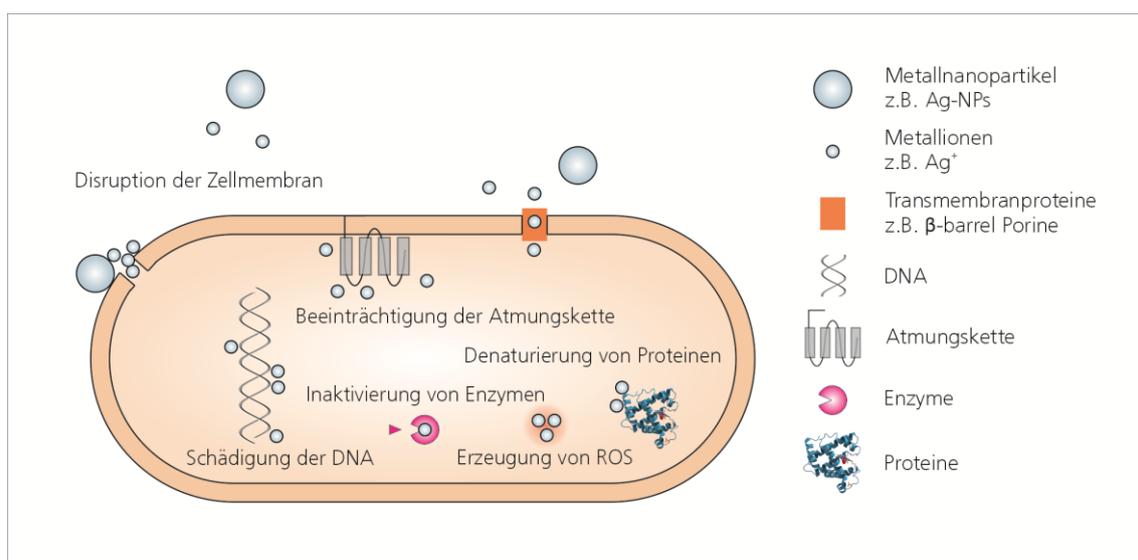


Abbildung 6. Schematische Darstellung der antimikrobiellen Wirkung von MNPs (modifiziert nach [137, 138])

Für das grampositive Bakterium *E. faecalis* wurde die Aufnahme von Ag-/Zn-haltigen Calcium-Silikat-Nanopartikeln durch Endozytose beschrieben [139]. Die Freisetzung von Metallkationen im Zellinneren beeinträchtigt in der Folge die Zellvitalität [139]. Durch den unspezifischen und komplexen Wirkungsmechanismus von Metallen wird die Ausbildung von Resistenzen erschwert.

Da sich die Transportwege und Zellbestandteile von eukaryotischen und prokaryotischen Zellen unterscheiden, können mitunter gute antimikrobielle Eigenschaften bei geringer Zytotoxizität erzielt werden [140]. Geeignete Metalle und ihre Derivate finden daher als Additive oder Beschichtungen in verschiedenen Bereichen Anwendung [141], zum Beispiel in der Kosmetikindustrie [142]. Für Membrananwendungen wurden sowohl MNPs [143-145] als auch metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) [146, 147] erprobt. Gute antimikrobielle Eigenschaften wurden insbesondere für Silbernanopartikel beschrieben [148]. Gegenüber flächigen Beschichtungen bieten Nanopartikel den Vorteil, dass eine höhere spezifische Oberfläche bei geringerem Bedeckungsgrad erzielt wird. Dadurch können negative Auswirkungen auf die Filtrationsleistung (z.B. Permeabilitätsverlust) weitgehend vermieden werden. Für die Abscheidung von MNPs auf UO-Kompositmembranen wurden in der Vergangenheit verschiedene Verfahren eingesetzt, darunter chemische Reduktion [143, 145], Thiol-Kopplung [149], Lichtbogenplasmaabscheidung [150] und plasmaunterstütztes Magnetronspütern [151]. Herausforderungen bestehen im Hinblick auf die langfristige Stabilität und Wirksamkeit von MNP-Beschichtungen. Da Nanostrukturen verglichen mit den Bulk-Zuständen thermodynamisch und energetisch ungünstig sind [152], unterliegen MNPs in wässrigen Medien Umlagerungs- und Lösungsprozessen. Eine Verbesserung der Schichtstabilität kann beispielsweise durch eine Passivierung der Partikeloberfläche (z.B. mit Cystein) erzielt werden [153].

2.3 Technologien für die Aufbringung antimikrobieller Beschichtungen

2.3.1 Carbodiimid-Vernetzung

Um eine kovalente Bindung zwischen räumlich benachbarten Molekülen zu erzeugen, können Kopplungsreagenzien eingesetzt werden, die an spezifische funktionelle Gruppen (z.B. Carboxylgruppen) binden. Die carbodiimidvermittelte Vernetzung ist eine Biokonjugationstechnik, die u.a. bei der Herstellung von Immunogenen und der Immobilisierung von Proteinen Anwendung findet [154]. Der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus ist am Beispiel von 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) in Abbildung 7 dargestellt.

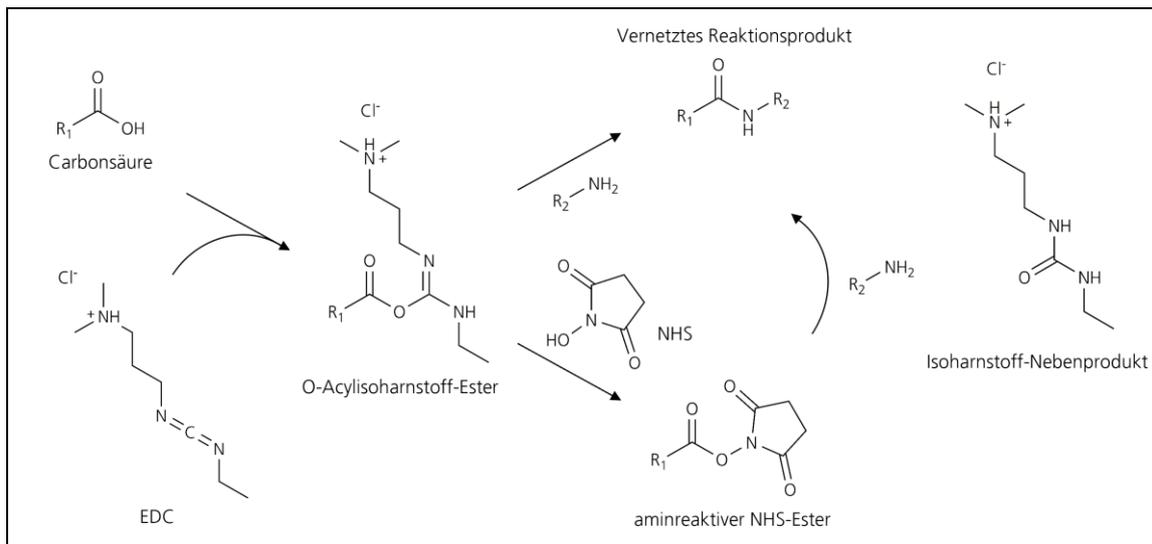


Abbildung 7. Reaktionsschema der Carbodiimid-Vernetzung [154, 155].

Carbodiimide sind reaktive organische Verbindungen, die bei der Synthese von Carbonsäureamiden eingesetzt werden. Als *Zero-Length-Crosslinker* ermöglichen sie eine direkte Kopplung zwischen Carbonsäuren (-COOH) und primären Aminen (-NH₂) ohne selbst Bestandteil der Zielverbindung zu werden. Bei der Reaktion wird zunächst ein aktives Intermediat (o-Acylisoharnstoff-Ester) gebildet, das in wässriger Lösung instabil ist [154]. Die hydrolytische Spaltung des o-Acylisoharnstoff-Esters führt zur Regeneration der Carboxylgruppe und zur Freisetzung von N-unsubstituiertem Harnstoff. Durch nukleophilen Angriff von primären Aminen wird die o-Acylisoharnstoff-Gruppe unter Ausbildung einer Amidbindung verdrängt. Als Nebenprodukt der Reaktion entsteht ein wasserlösliches Harnstoffderivat. Um den Reaktionsumsatz und die Stabilität des Zwischenproduktes zu verbessern, kann n-Hydroxysuccinimid (NHS) als Reaktant einbezogen werden [156, 157].

NHS ist ein wasserlöslicher, kristalliner Feststoff, der in der organischen Synthese zur Herstellung von Acylamino-Estern eingesetzt wird. Das Succinimid-Derivat reagiert unter Ausbildung eines trocknungsbeständigen, aminreaktiven NHS-Esters mit dem o-Acylisoharnstoff-Intermediat [154]. Verglichen mit letzterem zeichnet sich die Acylamino-Funktionalität durch eine bessere chemische Stabilität aus, die eine effiziente Ainkopplung unter physiologischen Bedingungen ermöglicht [154]. Die EDC/NHS-Vernetzung wird in der Regel bei einem pH-Wert von 4,5-7,5 in wässrigen Lösungen durchgeführt, die frei von zusätzlichen Carboxylgruppen und Aminen sind [155]. Als Puffersubstanz eignet sich z.B. 2-(N-Morpholino)ethansäure (MES) [154]. Neutrale Puffer sind mit der Reaktionschemie vereinbar, verringern aber die Effizienz der Kopplungsreaktion [154]. Vor der

Zugabe des Aminreaktanten wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 7,5-8 angehoben, um die nukleophile Substitution der Acylamino-Gruppe zu erleichtern [158]. Die carbodiimidvermittelte Vernetzung wird daher vielfach als zweistufige Synthese durchgeführt. Dabei gilt zu beachten, dass die primäre Aminreaktion unter alkalinen Bedingungen mit der Hydrolyse des NHS-Esters konkurriert [158]. Bei einem pH-Wert von 8,6 beträgt die Halbwertszeit der Acylamino-Funktionalität lediglich 10 Minuten [154]. Hohe Konversionsraten werden in Phosphatpuffer bei pH 7,2-7,5 erzielt [159]. Die wasserlöslichen Nebenprodukte der Reaktion (N-Hydroxysuccinimid, Harnstoff-Derivate) können durch Dialyse und Gelfiltrations-Chromatographie abgetrennt werden [154].

Kopplungsstrategien, die auf carbodiimidvermittelter Vernetzung beruhen, wurden in der Vergangenheit vielfach zur Immobilisierung von GO auf Polymermembranen erprobt [124-126]. Die Carboxylgruppen beider Komponenten (GO, Membranoberfläche) wurden zu diesem Zweck mit EDC und NHS funktionalisiert. Die aktiven Succinimidyl-Funktionalitäten wurden anschließend mit einem homobifunktionalen Linker (z.B. Ethylendiamin) umgesetzt. Die erzeugten funktionalen Beschichtungen zeichnen sich durch eine gute antimikrobielle Wirksamkeit aus [124]. Grenzen für eine mögliche industrielle Implementierung ergeben sich aus der Reaktionsdauer und der Konversionsrate (Bedeckungsgrad) [124].

2.3.2 Photoreaktive Kopplung mit Aziden

Um den Nachteil eines chemisch spezifischen, zeitaufwendigen Reaktionsverfahrens zu überwinden, können photoreaktive Vernetzer eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um chemisch inerte Verbindungen, die unter Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung des UV-vis-Bereiches aktiviert werden und nichtselektive Kopplungsreaktionen mit räumlich benachbarten Molekülen eingehen. Zu den photoreaktiven Agenzien zählen u.a. Diazirine und Arylazide.

Arylazide zersetzen sich unter UV-Bestrahlung (250 nm – 350 nm) photolytisch und bilden hochreaktive Elektronenmangelverbindungen (Nitrene) aus (Abb. 8-I) [154]. Wie die isoelektronisch ähnlich aufgebauten Carbene können Nitrene eine Vielzahl von Reaktionen eingehen, darunter Insertionen in C-H-, O-H- und N-H-Bindungen, Cycloadditionen an Alkene und Arene, Ringausdehnungsreaktionen und Protonenabstraktionen unter Ausbildung von Aminen [154, 160]. Als primäres Photolyseprodukt entsteht ein thermodynamisch instabiles Singulett-Isomer, das durch Intersystem Crossing (ISC) in den Triplett-Zustand übergeht (Abb. 8-II) [160]. Alternativ kann durch Umlagerung des Singulett-Arylnitrens ein Benzazirin-Zwischenprodukt gebildet werden, das anschließend durch Ringausdehnung in ein zyklisches Ketenimin umgewandelt wird [160].

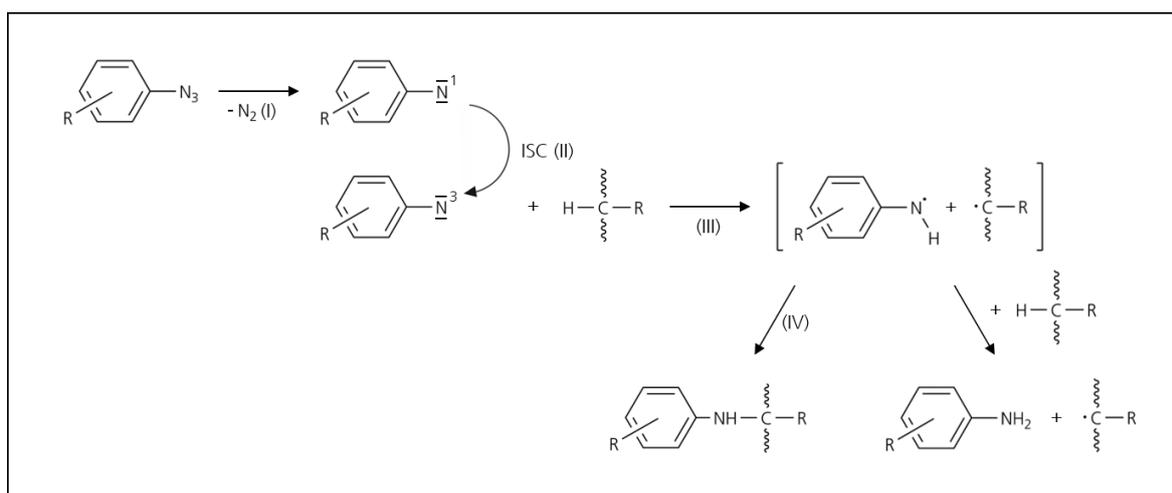


Abbildung 8. Reaktionsmechanismen von Arylaziden [160, 161]. (I) Photolyse von Arylaziden unter Ausbildung von Arylnitrenen, (II) Übergang vom Singulett- in den Triplett-Zustand durch ISC, (III, IV) Ausbildung sekundärer Aminbindungen durch Pseudoinserterion.

Nitrene können sowohl im Singulett-, als auch im Triplett-Zustand in C-H-Bindungen insertieren. Nach Muhr et al. und Minato & Lahti [160, 162] greifen Singulett-Nitrene vorzugsweise O-H- und N-H-Bindungen an, während Triplett-Nitrene C-H-Bindungen bevorzugen. Bei der zweistufigen C-H-Insertion abstrahiert das Triplettnitren zunächst ein Wasserstoffatom des Substratmoleküls (Abb. 8-III). Im zweiten Reaktionsschritt rekombinieren die zuvor entstandenen Phenylamino- und Alkylradikale unter Ausbildung einer kovalenten N-C-Bindung (Pseudoinserterion) (Abb. 8-IV) [160]. Durch Dimerisation, Oxidation und H-Abstraktion können Nebenprodukte entstehen, die nicht zur photoreaktiven Vernetzung führen [160].

Da Nitrene oxidationsempfindlich sind, empfiehlt es sich, photoreaktive Kopplungsreaktionen unter Schutzgasatmosphäre durchzuführen [160]. Thiolhaltige Reduktionsmittel (z.B. Dithiothreitol) müssen in Gegenwart von Aziden vermieden werden [154]. Bis zur beabsichtigten Photoaktivierung sollten die lichtempfindlichen Verbindungen dunkel gelagert und verarbeitet werden. Arylazide werden in der Regel durch kurzwelliges UV-Licht ($\lambda < 280$ nm) aktiviert [160]. Um die Photodegradation empfindlicher Substratmoleküle zu vermeiden, können Nitroarylazide verwendet werden, die sich bei langwelligem UV-Licht (300 nm – 460 nm) zersetzen [154].

Arylazide finden als Vernetzer und Fluoreszenzmarker (z.B. 2-Dicyanomethylene-3-cyano-2,5-dihydrofuran, DCDHF) in der Biokonjugation Anwendung [155]. Von Muhr et al. [160] wird die Immobilisierung azidophenylfunktionalisierter SiO₂-Nanopartikel auf Polymersubstraten beschrieben.

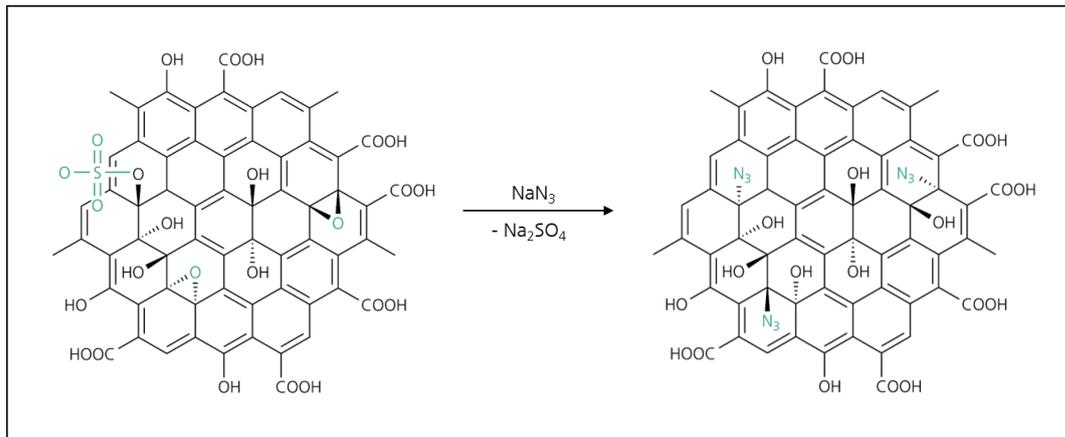


Abbildung 9. Funktionalisierung von GO nach der Methode von Eigler et al. [163].

Dem gleichen Prinzip folgend wurden 2016 erstmals kommerziell erhältliche UO-Membranen photoreaktiv mit GO modifiziert [127]. Nach der Methode von Eigler et al. [163] wurde azidfunktionalisiertes GO durch eine Festphasen-Azidierungsreaktion hergestellt, bei der die Sulfonat- und Epoxidgruppen des GOs durch Azide substituiert werden (Abb. 9). Die erzeugten Beschichtungen zeichnen sich durch hydrophile Benetzungseigenschaften und eine verbesserte Foulingresistenz aus.

2.3.3 Vakuumbasierte Beschichtungsverfahren

Zur chemischen Modifizierung von Oberflächen können neben nasschemischen Beschichtungsverfahren auch vakuumbasierte Technologien, z.B. chemische und physikalische Gasphasenabscheidung (CVD/ PVD), eingesetzt werden. Allen vakuumbasierten Beschichtungsverfahren ist gemein, dass die Materialabscheidung unter Niederdruckbedingungen (i.d.R. < 1 mbar) erfolgt. Das aufzubringende Material wird durch Energieeintrag (z.B. thermisch, Plasma) in die Gasphase überführt und kondensiert als Dünnschicht auf dem Trägermaterial (Substrat, i.d.R. Festkörperoberfläche). Verglichen mit nasschemischen Beschichtungsverfahren zeichnen sich Vakuumtechnologien durch eine Reihe von Vorteilen aus, darunter die Adaptierbarkeit der Schichteigenschaften (z.B. Schichtdicke und -morphologie). Durch kontrollierte Umgebungsbedingungen und die Abwesenheit von Kontaminanten wird eine hohe Schichtreinheit, Reproduzierbarkeit und Homogenität erzielt. Unter ökologischen Gesichtspunkten ist die Ressourceneffizienz (z.B. Materialverbrauch, Vermeidung von Flüssigabfällen) vakuumbasierter Beschichtungsverfahren hervorzuheben.

Grundvoraussetzung für den Einsatz von Vakuumtechnologien ist die Niederdruckstabilität des Trägermaterials. Kommerziell erhältliche Dünnschicht-Kompositmembranen müssen in der Regel

feucht gelagert werden. Aktuelle Forschungs- und Entwicklungsvorhaben zielen darauf ab, die Trocknungsstabilität von UO-Membranen zu verbessern [164, 165]. Ohne entsprechende Modifizierung oder Vorbehandlung kann das Austrocknen der Membran erhebliche Funktionseinschränkungen zur Folge haben [164, 165]. Niederdruck-Beschichtungsverfahren wurden in der Vergangenheit daher nur vereinzelt zur Oberflächenmodifizierung von UO-Membranen eingesetzt. Von Marin et al. [84] und Ozaydin-Ince et al. [166] wird die Aufbringung antimikrobieller Beschichtungen mittels iCVD beschrieben. Unter Beibehalt der Filtrationsleistung wurde in beiden Fällen eine Verbesserung der Fouling-Resistenz von UO-Membranen erzielt. Die Antifouling-Eigenschaften stehen auch bei Hirsch et al. [151] im Fokus. Mittels plasmaunterstütztem Magnetron-Sputtern wurden Silbernanopartikel auf UO-Membranen abgeschieden. Trotz anspruchsvoller Prozessbedingungen (z.B. Partialdruck 0,01 mbar) wurde die Filtrationsperformance bei kurzen Beschichtungszeiten (5 s) nicht beeinträchtigt. Die genannten Studien belegen, dass eine performanceerhaltende Oberflächenmodifizierung von Dünnschicht-Kompositmembranen unter Verwendung vakuumbasierter Beschichtungstechnologien möglich ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden PVD-Verfahren (thermische Sublimation, plasmaunterstütztes Magnetron-Sputtern) zur Abscheidung antimikrobieller Nanopartikelbeschichtungen (Graphen, MNPs) erprobt.

Die thermische Kohlenstoffsublimation gilt als vielversprechende Technologie zur Erzeugung qualitativ hochwertiger Graphenschichten auf kristallinen Festkörperoberflächen [167]. Hauptanwendungsfeld ist die Molekularstrahlepitaxie [168, 169]. Auf Polymer substraten wurde die Abscheidung nanostrukturierter Kohlenstoffbeschichtungen durch Laser- und Plasma-Ionen-gestützte PVD-Verfahren beschrieben [170]. Die erzeugten Dünnschichten wiesen eine dreidimensionale Graphit-Struktur auf [170]. Durch Kohlenstoffsublimation wird atomarer Kohlenstoff erzeugt, der das kontrollierte Aufwachsen zweidimensionaler Strukturen ermöglicht. Herausforderungen bestehen im Hinblick auf die geringen Abscheidungsraten ($2,0 \text{ \AA}/\text{min}$) und die hohen Prozesstemperaturen ($\sim 2200 \text{ °C}$), die zur thermischen Beanspruchung des Substrates führen können [171].

Plasmaunterstütztes Magnetron-Sputtern ist ein etabliertes Hochleistungsbeschichtungsverfahren, das zur Abscheidung von Metallen, Legierungen und Verbindungen eingesetzt wird [172]. Gegenüber anderen vakuumbasierten Beschichtungstechnologien zeichnet sich die Methode durch hohe Abscheidungsraten, eine geringe thermische Materialbeanspruchung und eine gute Schichtadhäsion aus [172]. In der Vergangenheit wurden gesputterte Nanopartikelbeschichtungen u.a. für Medizinprodukte [173, 174] und Textilien [175, 176] beschrieben.

3 Material und Methoden

3.1 Substrat

3.1.1 Materialspezifikation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden handelsübliche Dünnschicht-Kompositmembranen der Firma SUEZ WTS Germany GmbH (Produktserie AG H) verwendet. Die Membranen wurden vom Hersteller unentgeltlich zur Verfügung gestellt und sind für die Aufbereitung von Wässern mit niedriger und mittlerer Salinität (Brackwasser) konzipiert.

Tabelle 1 zeigt die Materialspezifikationen und die empfohlenen Betriebsbedingungen für Membranelemente aus der Produktserie AG-400 H.

| Parameter | AG 400-H |
|---------------------------------------|--|
| Permeatfluss | 41,6 m ³ /d |
| Minimaler NaCl-Rückhalt | 99,65% |
| Betriebsdruck | 200 psi (13,79 bar) |
| Durchfluss | 15-35 Lm ⁻² h ⁻¹ |
| Maximale Betriebstemperatur | 50 °C |
| pH Bereich (kontinuierlicher Betrieb) | 2,0 – 11,0 |

Tabelle 1. Elementspezifikationen und Betriebsbedingungen von Membranelementen der Produktlinie AG-400 H (SUEZ WTS Germany GmbH) [177]

Den Herstellerangaben zufolge weisen die Membranen einen Salzurückhalt > 99,65% auf, der die Module für Hochleistungsanwendungen (z.B. Herstellung von Reinstwasser) qualifiziert. Durch einen hohen Polymerisations- und Quervernetzungsgrad wird zudem eine gute Materialstabilität bei vergleichsweise geringer Foulingneigung erzielt [22].

Das Herstellungsverfahren basiert auf der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Grenzflächenpolymerisation von m-PDA und TMC. Details zum Prozessdesign unterliegen der Geheimhaltung und sind der Autorin nicht bekannt.

Durch die produktionsseitige Weiterentwicklung der Filtrationsmembranen können die Materialeigenschaften chargenabhängig variieren. Um die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu gewährleisten, wurden alle eingehenden Membranproben umfassend charakterisiert. Die Bewertung der Filtrationsleistung und der Bewuchseigenschaften modifizierter Membranen erfolgte stets im Vergleich zu nativen Membranen derselben Charge.

Bis zur Verwendung wurden die Membranen gekühlt (4 °C) und lichtgeschützt in 1% Natriumbisulfitlösung aufbewahrt.

3.1.2 Membranregeneration nach Trocknung

Die Trocknung von Dünnschicht-Kompositmembranen kann eine erhebliche Verminderung der Filtrationsleistung zur Folge haben [165]. Da verschiedene Oberflächenmodifizierungsverfahren (z.B. vakuumbasierte Beschichtungsverfahren) die Trocknung der Membranen erfordern, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Methoden erprobt, um die Filtrationsleistung der Membranen zu regenerieren. In Anlehnung an eine Veröffentlichung von Koumoto et al. [165] wurde eine Immersionsbehandlung der Membranen in phosphatgepufferter Salzlösung (PBS) durchgeführt. Die frisch entnommenen Membranproben wurden hierfür gründlich mit bidestilliertem Wasser gespült und anschließend für 10 min in PBS eingelegt. PBS wurde nach Dulbecco & Vogt [178] unter Verwendung von 137 mM Natriumchlorid, 1,5 mM Kaliumdihydrogenphosphat, 8,1 mM Dinatriumhydrogenphosphat, 2,7 mM Kaliumchlorid hergestellt. Anschließend wurden die Membranen entnommen und bei Raumtemperatur (RT) für 24 h getrocknet. Die Weiterverarbeitung der Membranen erfolgte entsprechend der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Oberflächenmodifizierungsverfahren. Neben der Immersion in Elektrolytlösungen wurde auch die Nachbehandlung der Membranen mit oberflächenaktiven Substanzen geprüft. Um die Benetzbarkeit getrockneter Membranen zu verbessern, wurden die Proben nach der Verarbeitung für 24 h in eine wässrige Ethanollösung (10% v/v) getaucht. Bis zur Untersuchung der Filtrationsperformance (siehe Abschnitt 3.5) wurden die Membranen anschließend gekühlt (4 °C) und lichtgeschützt in bidestilliertem Wasser aufbewahrt.

3.2 Oberflächenmodifizierung

3.2.1 Oberflächenaktivierung im Atmosphärendruckplasma

In der Polymerverarbeitung werden nichtthermische Plasmaverfahren mit unterschiedlichen Zielstellungen eingesetzt, darunter die Reinigung [179], Desinfektion [180], Quervernetzung [181], Nanotexturierung [182] und chemische Modifizierung [183] von Oberflächen.

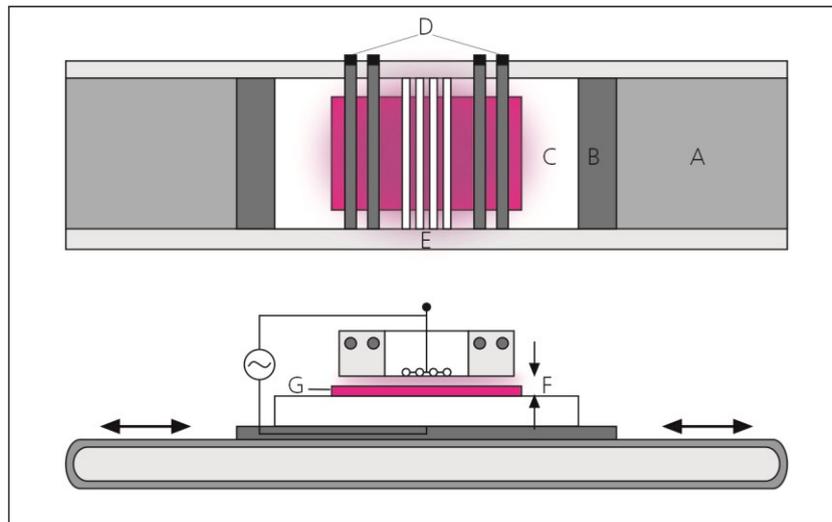


Abbildung 10. Schematische Darstellung der Atmosphärendruckplasmabehandlung; Draufsicht (oben) und Vorderansicht (unten; nicht maßstabsgerecht). A Transportband, B Probenschlitten, C Isolationsplatte aus Quarzglas mit darunterliegender Gegenelektrode, D Inertgas- und Aerosolzuführung, E keramikummantelte Elektrodeneinheit, F Behandlungsabstand, G Probe.

Vorangegangene Studien haben gezeigt, dass die Adhäsion von Beschichtungen [184] und die Benetzbarkeit mit polaren Lösungsmitteln [185] durch Plasmaaktivierung signifikant verbessert wird. Ursächlich hierfür ist die Entstehung reaktiver Sauerstofffunktionalitäten (z.B. -OH, -COOH) auf der Materialoberfläche [186]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nichtthermische Plasmen als Vorkonditionierungsschritt für die nasschemische Funktionalisierung der Membranoberfläche (siehe Abschnitt 3.2.2) erprobt. Die Plasmaaktivierung wurde an einer DBE-Anlage vom Typ COR-LAB-AS (Kalwar CIV Innoserv GmbH) durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt.

Die Membranen (G) wurden mit Klebeband auf einem beweglichen Probenschlitten (B) fixiert und mit einer Geschwindigkeit v von 5,5 m/min unter der keramikummantelten Elektrodeneinheit E hindurchbewegt. Zwischen der Elektrodeneinheit E und der Gegenelektrode C liegt eine hochfrequente Wechselspannung (> 20 kHz) an. Durch die galvanische Trennung der Elektroden wird das Plasmagas (hier: Luft) ionisiert.

Um die Betriebsbedingungen der DBE-Anlage anwendungsspezifisch zu optimieren, wurde eine Parameterstudie durchgeführt. Die Effizienz der Oberflächenaktivierung wurde anhand des Sauerstoffanteils auf der Membranoberfläche (O At.-%, XPS) bewertet. Da die verwendeten Substrate thermisch sensitiv sind, wurden schonende Behandlungsbedingungen angestrebt.

Die Behandlungsintensität wurde durch Anpassung der Stromstärke I (21 mA – 50 mA), der Anzahl der Durchläufe n (1-5) und des Behandlungsabstandes d (2 mm – 4 mm) variiert.

Die Energiedosis E_D der Plasmabehandlung kann nach Gleichung 3 berechnet werden [187]. Für den beschriebenen Versuchsaufbau beträgt die Behandlungsbreite w 210 mm und die Spannung U 8000 V. Da die Betriebsspannung und der Betriebsstrom während der Plasmabehandlung nicht exakt erfasst werden können, ist die Energiedosis als Näherungswert zu betrachten.

$$E_D = \frac{U \cdot I}{v \cdot w} \quad (3)$$

3.2.2 Abscheidung kohlenstoffbasierter Nanopartikel

Synthese von Graphenoxid. Die Herstellung von GO erfolgte in Anlehnung an die *Improved Hummers' Method* [114, 188] und wurde analog zum Syntheseverfahren in [189] durchgeführt. Abbildung 11 zeigt den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus.

Als Ausgangsmaterial wurde synthetisches Graphitpulver mit einer Partikelgröße $< 20 \mu\text{m}$ (Sigma Aldrich) verwendet. 3 g Graphit wurden in 400 mL einer konzentrierten Säurelösung aus H_2SO_4 und H_3PO_4 (Volumenverhältnis 9:1) dispergiert. Dem Reaktionsansatz wurden unter stetigem Rühren schrittweise 18 g KMnO_4 (Sigma Aldrich) zugegeben, wodurch eine leicht exotherme Reaktion hervorgerufen wird [188]. Um einen abrupten Temperaturanstieg zu vermeiden, wurde das Reaktionsgemisch zunächst im Eisbad gekühlt und anschließend für 12 h auf eine konstante Temperatur von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt.

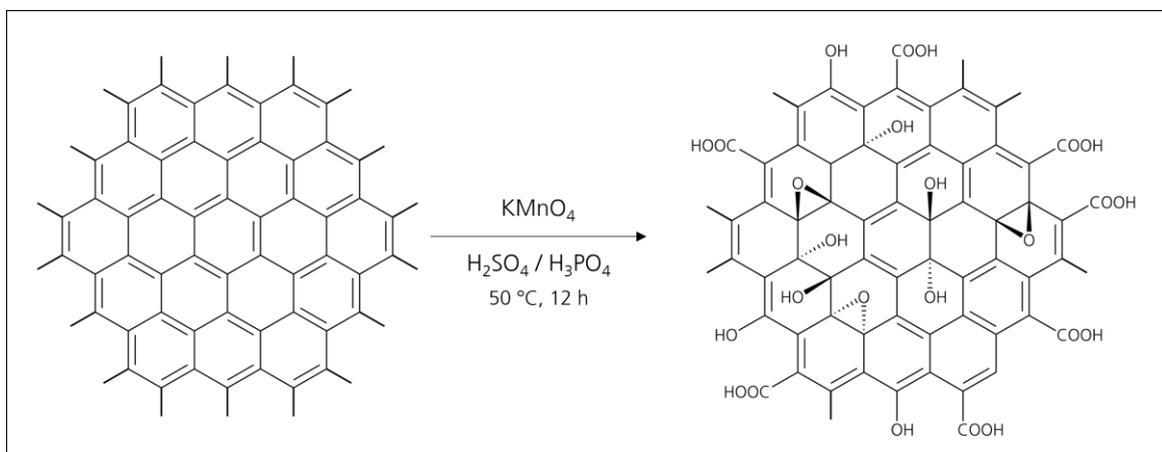


Abbildung 11. Synthese von GO nach der *Improved Hummers' Method* [114, 188].

Nach Ablauf dieser Zeitspanne wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und über ein Gemisch aus 400 mL Eiswasser und 5 mL H₂O₂ (35 Gew.-%) gegossen. Wasserstoffperoxid reduziert Rückstände von MnO₄⁻ und MnO₂ unter Bildung von wasserlöslichem MnSO₄, wodurch die Aufbereitung des Reaktionsproduktes erleichtert wird [114]. Das gebildete Präzipitat wurde schrittweise durch Zentrifugieren und Dekantieren vom Überstand abgetrennt und nacheinander mit 200 mL Wasser (1x), 200 mL 1 M Salzsäure (2x) und 200 mL Wasser (5x) gespült.

Zusammensetzung und antimikrobielle Aktivität des synthetisierten GOs wurden mit kommerziell erhältlichen Produkten verglichen. Die entsprechenden Produktspezifikationen sind in Tabelle 2 angegeben.

| | Graphenoxid | | |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| | Synthese | ACS | Sigma Aldrich |
| Partikelgröße | < 20 µm ^b | 0,2-10 µm ^b | k.A. |
| Kohlenstoffgehalt | ~ 61 Gew.-% ^a | ~ 46 Gew.-% ^b | 42 – 52 Gew.-% ^b |
| Sauerstoffgehalt | ~ 35 Gew.-% ^a | ~ 50 Gew.-% ^b | k.A. |
| Schwefelgehalt | ~ 2 Gew.-% ^a | < 1,5 Gew.-% ^b | ≤ 3,0 Gew.-% ^b |
| spezifische Oberfläche | n.b. | ~400 m ² /g ^b | k.A. |

Tabelle 2. Spezifikationen von synthetisiertem und kommerziell erhältlichem GO. ACS: High Surface Area Graphene Oxide, Type B [190]; Sigma Aldrich: Graphenoxid [191]. Die massenbezogene spezifische Oberfläche wurde gemäß Herstellerangabe nach dem Modell von Brunauer, Emmett und Teller (BET) ermittelt [190]. ^a Bestimmt mittels XPS, ^b Herstellerangabe.

Graphenoxid-Immobilisierung mittels Carbodiimid-Kopplung. GO wurde unter Verwendung eines Carbodiimid-Vernetzers (EDC) kovalent an die Membranoberfläche gebunden. Die Grundlagen der Carbodiimid-Chemie sind in Abschnitt 2.3.2 zusammengefasst. Das nachfolgend beschriebene Syntheseverfahren wurde von Perreault et al. [124] adaptiert. Abbildung 12 zeigt den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus.

Die Carboxylgruppen der Polyaramidschicht wurden zunächst mit EDC und NHS in aminreaktive Ester umgewandelt. Runde Membranzuschnitte (Coupons, ø 75 mm) wurden zu diesem Zweck in eine speziell angefertigte Beschichtungszelle eingespannt, die eine einseitige Funktionalisierung der Membranoberfläche ermöglicht.

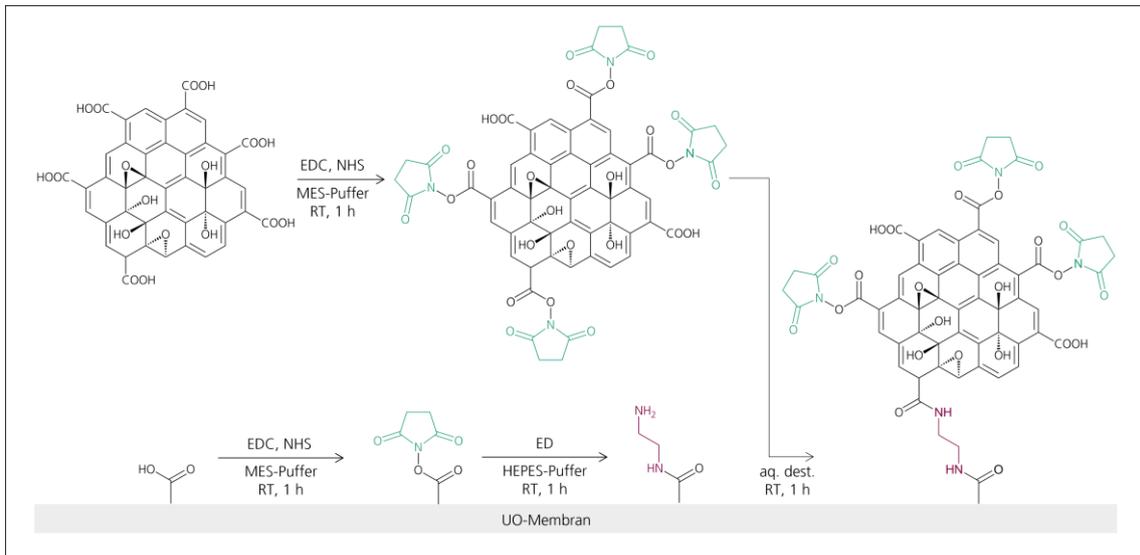


Abbildung 12. Reaktionsschema der GO-Immobilisierung auf UO-Membranen (nach [124]). Die Carboxylgruppen beider Reaktanten (GO; Polyamid) wurden zunächst mit EDC und NHS in aminreaktive Ester überführt und anschließend mit einem homobifunktionalen Amin (Ethyldiamin, hier: ED) vernetzt.

10 mL einer wässrigen Lösung, bestehend aus 10 mM EDC (Hydrochlorid), 11 mM NHS, 20 mM NaCl und 10 mM MES wurden unter gleichmäßigem Schütteln (80 rpm, Unimax 2010, Heidolph) mit der Membranoberfläche in Kontakt gebracht. Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde mit NaOH (10% w/v in aq. dest.) und HCl (10% v/v in aq. dest.) auf einen Wert von 5,5 eingestellt (S40 – SevenMulti, Mettler Toledo). Nach 60 min wurden die Membrancoupons entnommen und sorgfältig mit bidestilliertem Wasser gespült.

Die gebildeten NHS-Ester wurden anschließend mit einem homobifunktionalen Amin umgesetzt. Unter gleichmäßigem Rühren wurden 10 mM Ethyldiamin in einem wässrigen HEPES-Puffer (2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure, pH 7,5) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 60 min mit der Membranoberfläche in Kontakt gebracht. Zwischen den Aminogruppen des Ethyldiamins und den Estergruppen der aromatischen Polyamidschicht bilden sich in der Folge kovalente Amidbindungen [124].

Analog zur chemischen Modifizierung der Membranoberfläche wurden die Carboxylgruppen von GO mit EDC und NHS umgesetzt. 16 mg GO wurden in 78,7 mL eines 10 mM MES-Puffers dispergiert und im Ultraschallbad exfoliiert (10 h, Sonorex RK 100 H, Bandelin). Nicht-exfoliiertes GO wurde durch Zentrifugieren (650 x g, 30 min, Universal 320R, Hettich) abgetrennt. Um die Stabilität der GO-Dispersion zu verbessern und der Agglomeration von Partikeln entgegenzuwirken, wurden 0,5 mL einer Poloxamer-Lösung (Pluronic F-127, 10% w/v in aq. dest.) addiert.

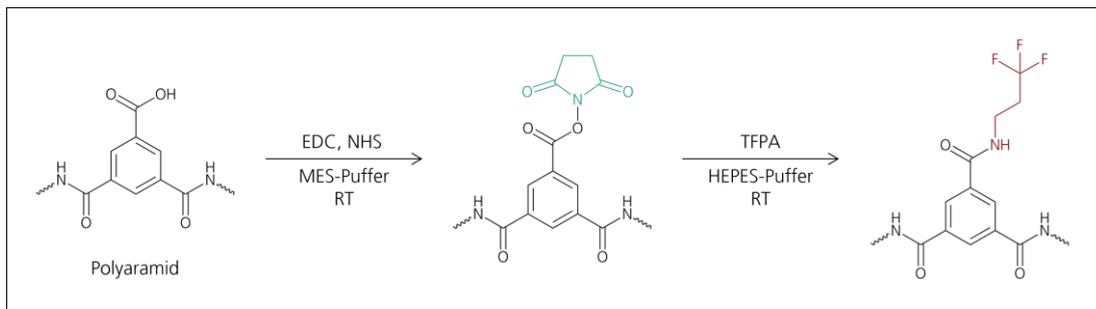


Abbildung 13. Schematische Darstellung der TFPA-Bindung an die Carboxylgruppen von Polyamid.

Durch Zugabe von je 0,4 mL EDC (2 M in aq. dest.) und NHS (2,2 M in aq. dest.) wurden die Carboxylgruppen der GO-Flakes in aminreaktive NHS-Ester umgewandelt. Der pH-Wert der GO-Suspension wurde unter stetigem Rühren auf 5,5 eingestellt. Nach einer Reaktionsdauer von 60 min wurde der Überstand durch Zentrifugieren (4080 x g, 30 min, Universal 320R, Hettich) abgetrennt. GO wurde gründlich mit bidestilliertem Wasser gespült (3x) und anschließend in 80 mL bidestilliertem Wasser redispergiert. Unter gleichmäßigem Schütteln (80 rpm) wurden je 10 mL der GO-Suspension auf die Membranoberfläche aufgebracht. Zwischen den aminreaktiven NHS-Estern der GO-Flakes und der Aminfunktionalisierung der Membranoberfläche bilden sich kovalente Amidbindungen aus. Die GO-funktionalisierten Membranen wurden nach 60 min entnommen, sorgfältig mit destilliertem Wasser gespült und bis zur Verwendung bei 4 °C im Kühlschrank gelagert.

Um die Funktionalität des Reaktionsmechanismus nachzuweisen und den Einfluss der Stoffmengenkonzentration auf den Reaktionsumsatz zu untersuchen, wurde die Funktionalisierung der Membranoberfläche mit 3,3,3-Trifluoropropylamin Hydrochlorid (TFPA, VWR) nachvollzogen (Abb. 13). Der Reaktionsumsatz wurde anhand des Fluoridanteils (F At.-%, XPS) auf der Membranoberfläche abgeschätzt. Zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen TFPA-Bindung wurde die Konzentration aller Reaktanten (EDC, NHS, TFPA) auf Basis der zuvor genannten Mengenverhältnisse skaliert. Der Fluoridanteil auf der Membranoberfläche wurde für eine Ausgangskonzentration c_{TFPA} von 0,05 mM – 50 mM bestimmt.

Photochemische Graphenoxidimmobilisierung mittels 4-Azidoanilin. Neben der carbodiimidvermittelten GO-Immobilisierung wurde ein photosensitives Beschichtungsverfahren erprobt. GO-Nanopartikel wurden zu diesem Zweck nasschemisch mit Azidophenylgruppen funktionalisiert, die sich unter UV-Bestrahlung photolytisch in hochreaktive Nitrene zersetzen.

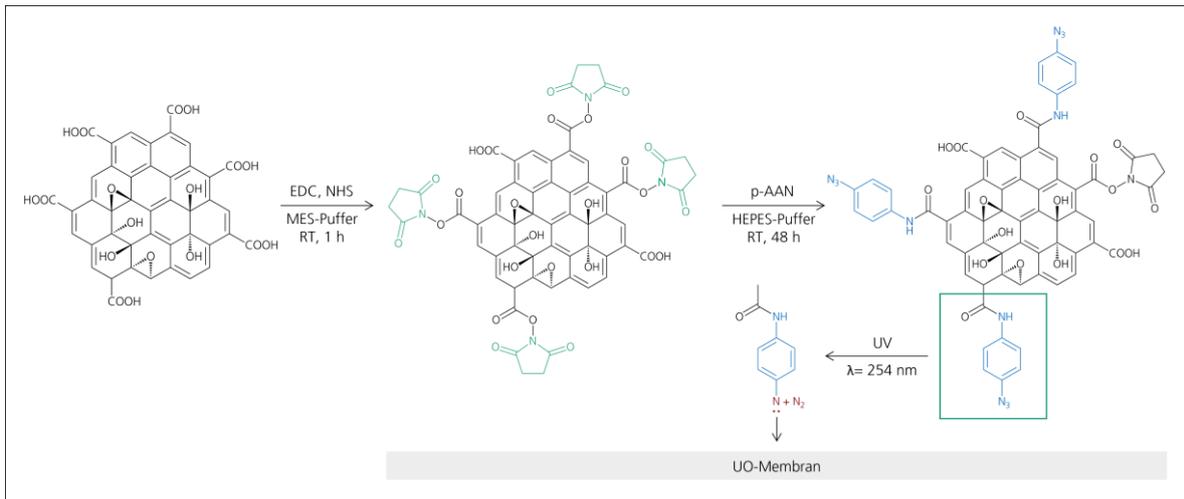


Abbildung 14. Synthese von azidophenylfunktionalisiertem GO unter Verwendung von EDC, NHS und 4-Azidoanilin-Hydrochlorid (hier: p-AAN).

Durch C-H-Insertion bindet GO in der Folge kovalent an das Polymersubstrat (Membran). Abbildung 14 zeigt den zugrunde liegenden Reaktionsprozess. Der Mechanismus der C-H-Insertion wird in Abschnitt 2.3.3 detailliert beschrieben.

Analog zum nasschemischen Beschichtungsverfahren wurden die Carboxylgruppen von GO zunächst mit EDC und NHS aktiviert. Das aufgereinigte, modifizierte GO wurde anschließend mit einer Endkonzentration von 0,2 mg/mL in einem HEPES-Puffer (10 mM in Wasser: Methanol 1:9) dispergiert. Unter Lichtausschluss wurden der Reaktionslösung 10 mM 4-Azidoanilin-Hydrochlorid zugeführt. Der pH-Wert der GO-Suspension wurde mit NaOH (10% w/v in aq. dest.) und HCl (10% v/v in aq. dest.) auf 7,5 eingestellt. Nach einer Reaktionsdauer von 72 h wurde der Überstand durch Zentrifugieren (4080 x g, 30 min, Universal 320 R, Hettich) abgetrennt. GO wurde nacheinander gründlich mit Methanol (50 mL, 2x) und bidestilliertem Wasser gespült (50 mL, 2x). Das aufgereinigte Reaktionsprodukt wurde anschließend in bidestilliertem Wasser ($c_{GO} = 2$ mg/mL) redispergiert und bis zur Verwendung unter Lichtausschluss im Kühlschrank (4 °C) gelagert.

GO-Beschichtungen wurden mittels Spray-Coating-Verfahren auf die Membranoberfläche gebracht. Hierfür wurde ein druckluftbasiertes System (Dekorspritzpistole W3, Alfred Schütze Apparatebau GmbH) genutzt, das eine gleichmäßige Zerstäubung der GO-Dispersion ermöglicht. Die Methode zeichnet sich durch eine hohe Effizienz bei guter Reproduzierbarkeit und Schichthomogenität aus. Für eine Fläche von 26,5 cm² (Membrancoupon) wurde ein Sprühvolumen von 0,75 mL angesetzt.

Nach dem vollständigen Abdampfen des Lösungsmittels wurden die GO-beschichteten Membranen einer UV-Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 254 nm (VL-6.LC, Vilber) unterzogen. Um ungewollte Oxidationsprozesse zu vermeiden, wurde die Photovernetzung unter Schutzgasatmosphäre (Ar) in einer Glovebox (Modell 5220120, Labconco) durchgeführt [160].

Neben den Azidophenylfunktionalitäten absorbiert auch GO im UV-C-Bereich [192]. Überlagernde GO-Partikel können durch Abschirmung der darunter liegenden Funktionalitäten die Schichtadhäsion beeinträchtigen. Die Aufbringung von Sprühbeschichtungen erfolgte daher mit stark verdünnten GO-Dispersionen (0,06 mg/mL). Um höhere Schichtdicken und Bedeckungsgrade zu erzielen, kann das Beschichtungsverfahren nach Bedarf wiederholt werden.

Graphenabscheidung mittels thermischer Kohlenstoffsublimation. Als Alternative zu nasschemischen Beschichtungsverfahren wurde die Aufbringung von Kohlenstoffdünnschichten mittels thermischer Kohlenstoffsublimation untersucht. Hierfür wurde eine Effusivquelle vom Typ SUKO-A 40 (Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH) verwendet, die als Bestandteil einer Kryo-/Mehrkammer-Beschichtungsanlage (PINK GmbH Vakuumtechnik) betrieben wurde. Funktionsweise und Spezifikationen der Effusivquelle können [171] entnommen werden. Der beschriebene Versuchsaufbau ist für die kontrollierte Kohlenstoffsublimation unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (hier: 10^{-6} Pa – 10^{-5} Pa) ausgelegt [193]. Gemäß den Herstellerangaben werden Abscheideraten von bis zu 2,0 Å/min erzielt [193].

Die Effusivquelle beinhaltet ein Filament aus hochreinem pyrolytischen Graphit (PG; Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH), das resistiv aufgeheizt wird. Über die Stromstärke wird die Temperatur des Filaments reguliert. Als Messsignal wird die thermoelektrische Spannung (Thermoelementleitung Typ C- WRE5% / WRe26%) erfasst, die mit Hilfe einer Thermoelement-Referenztabelle [194] in die entsprechende Temperatur umgerechnet werden kann. Da sich das Thermoelement außerhalb der Heizzone befindet, liegt die gemessene Temperatur geringfügig unterhalb der Filamenttemperatur. Entsprechend den Empfehlungen des Herstellers wurde die Effusivquelle bei einer Maximalstromstärke von 70 A betrieben [193]. Dies entspricht einer thermoelektrischen Spannung von 27 mV und einer Temperatur von ca. 1510 °C (Multimeter 2700, Keithley). Die Beschichtungsdauer wurde über einen integrierten Rotationsshutter manuell gesteuert und in Abhängigkeit von der Zielstellung variiert. Um die Abscheidungsrate unter den beschriebenen Versuchsbedingungen quantifizieren zu können, wurden hochreine Silizium-Substrate verwendet. Im Standby-Modus wurde die Effusionsquelle bei einer Stromstärke von 20 A (entspricht ca. 540 °C) betrieben.

3.2.3 Abscheidung metallischer Nanopartikel

Gold-, Silber-, und Kupfernanopartikel wurden durch plasmaunterstütztes Magnetronsputtern (VEB Hochvakuum Dresden) auf Dünnschicht-Kompositmembranen abgeschieden. Beim Hochfrequenzsputtern (HF-Sputtern) wird zwischen der Kathode (Target) und der Anode (Substrathalter) ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld (hier: 13,56 MHz) angelegt.

Im Vergleich zum DC-Sputtern wird hierbei eine höhere Ionisationsrate erzielt und die Schichtabscheidung kann bei niedrigeren Drücken erfolgen. Das Funktionsprinzip der Sputterdeposition wird von Wasa, Kanno & Kotera [195] detailliert beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sphärische Sputtertargets (Ag: Target Materials, Inc., 99,9%; Au: ESG Edelmetall-Service GmbH & Co. KG, 99,99%; Cu: Spezialanfertigung, 99,9%) verwendet, die in einem Abstand von ca. 25 cm zum Substrat montiert wurden. Die Schichtabscheidung erfolgte bei einer Leistung von 200 W, einem Partialdruck von $1,00 \text{ Pa} \pm 0,02 \text{ Pa}$ und einem Argon-Durchsatz von 33 sccm. Die Beschichtungsdauer wurde in Abhängigkeit von der spezifischen Zielstellung zwischen 1 s und 50 s variiert. Um eine Materialdegradation durch Hitzeeinwirkung zu verhindern, wurde die Sputterdeposition in 5 s-Intervallen schrittweise durchgeführt.

3.3 Schicht- und Materialcharakterisierung

3.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde als oberflächensensitives und zerstörungsfreies Verfahren zur chemischen Materialcharakterisierung eingesetzt. Das Messprinzip der Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem äußeren Photoeffekt (Abb. 15a).

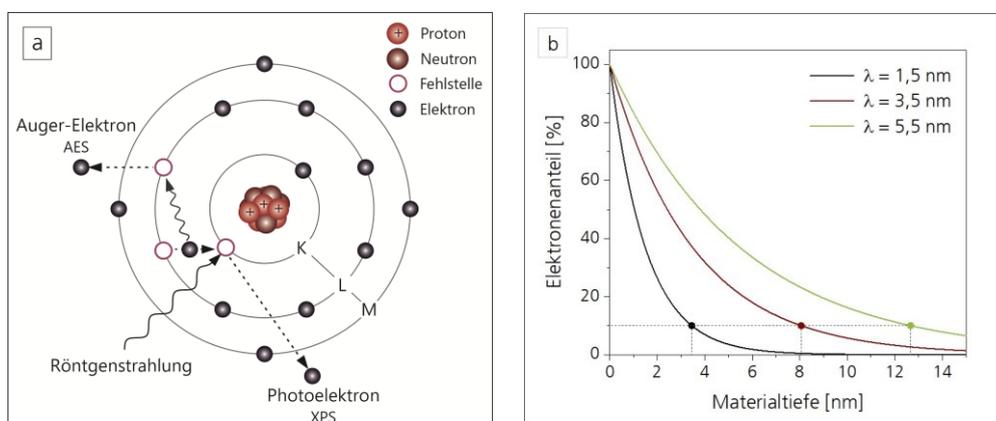


Abbildung 15. Messprinzip der Röntgenphotoelektronenspektroskopie. a) Schematische Darstellung des äußeren Photoeffekts; b) Informationstiefe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie in Abhängigkeit von der effektiven Absorptionslänge λ ($\theta = 0$).

Durch einfallende hochenergetische Strahlung (Röntgenstrahlung, Synchrotronstrahlung) werden Elektronen aus den inneren Orbitalen von Atomen herausgelöst. Die kinetische Energie E_k der freigesetzten Elektronen ist eine Funktion ihrer Bindungsenergie E_B , der Energie der einfallenden elektromagnetischen Strahlung $h\nu$ und der Arbeitsfunktion des Spektrometers φ . Da die beiden letztgenannten Größen bekannt sind, kann die Bindungsenergie aus der kinetischen Energie der Photoelektronen bestimmt werden (Gl. 4).

$$E_B = h\nu - E_k - \varphi \quad (4)$$

Die Bindungsenergie ist charakteristisch für das Element und das atomare Energieniveau, aus dem das Elektron stammt. Neben dem qualitativen Elementnachweis kann die Bindungsenergie Aufschluss über den chemischen Bindungszustand geben.

Die Elementhäufigkeit korreliert mit dem Flächenanteil der Peaks im XP-Spektrum. Um die chemische Zusammensetzung quantifizieren zu können, müssen die Wirkungsquerschnitte der Photoelektronen berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Einbeziehung eines element- und orbital-spezifischen Sensitivitätsfaktors (R.S.F.-Wert). Die Nachweisgrenze der Röntgenphotoelektronenspektroskopie beträgt ca. 0,1 At.-% [196]. Die Elemente Wasserstoff und Lithium können auf Grund ihres geringen Wirkungsquerschnitts nicht detektiert werden.

Die Informationstiefe wird durch die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Festkörper begrenzt und beträgt bei einer Anregungsenergie von 1486.6 eV (AlK α) ca. 10 nm [197]. Der Anteil der Photoelektronen I , der aus einer Tiefe $> d$ an die Oberfläche gelangt, kann nach dem Lambert-Beer-Gesetz (Gl. 5) berechnet werden [198]:

$$I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (5)$$

Die Größe I_0 kennzeichnet hierbei die Gesamtzahl emittierter Elektronen aus einem hypothetischen, unendlich dicken Substrat. Die effektive Absorptionslänge λ wird in der DIN-Norm ISO 18115 als Parameter beschrieben, der die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen um elastische Streuverluste korrigiert [199]. Abbildung 15b zeigt exemplarisch den Anteil detektierter Photoelektronen in Abhängigkeit von der effektiven Absorptionslänge λ und der Materialtiefe d .

Alle XPS-Messungen wurden unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (10^{-6} Pa – 10^{-8} Pa) an einem Photoelektronen-Spektrometer vom Typ AXIS Ultra^{DL} (Kratos Analytical Ltd.) durchgeführt.

Das Gerät verfügt über eine monochromatische AlK α -Röntgenquelle (Anregungsspannung: 10 kV, Emissionsstrom: 15 mA) und einen Halbkugelanalysator. Auf jeder Probe wurden 3 Messpositionen festgelegt.

In Tabelle 3 sind die verwendeten Messparameter dargestellt. Der Messmodus *Übersichtsspektrum* (E_B 0 eV - 1200 eV) dient als Grundlage für die qualitative und quantitative Bestimmung der Elementzusammensetzung. Hochauflösende Spektren einzelner Peaks umfassen einen Spektralbereichsbreite ΔE_B von 23,1 eV und dienen der Aufklärung chemischer Bindungszustände. In beiden Messmodi wurde eine Schlitzblende verwendet, die einer Messfläche von $300 \times 700 \mu\text{m}^2$ entspricht [200].

| | Messparameter | |
|-------------------|--------------------|-------------------------|
| | Übersichtsspektren | Hochauflösende Spektren |
| Durchgangsenergie | 160 eV | 10 eV |
| Integrationszeit | 300 ms | 500 ms |
| Schrittweite | 1 eV | 0,1 eV |
| Emissionswinkel | 0° | 0° |

Tabelle 3. Messparameter der XPS-Analyse.

Bei elektrisch isolierenden Proben führt die Emission von Photoelektronen zu einer elektrostatischen Aufladung der Probenoberfläche, die eine Ladungskompensation erforderlich macht. In der Praxis kann hierbei eine Überkompensation der Oberflächenladung eintreten, die eine leichte Verschiebung der Spektren zu niedrigeren Bindungsenergien bedingt [201]. Bei der Datenauswertung wurde die Verschiebung durch eine nachträgliche Kalibrierung berücksichtigt.

Um den Nachteil einer geringen Informationstiefe auszugleichen, kann die XPS-Analyse iterativ mit einer Ionenstrahlätzung kombiniert werden. Das Photoelektronen-Spektrometer AXIS Ultra verfügt über eine Ar-Ionenquelle des Typs Mini Beam III, die eine präzise Tiefenprofilierung ermöglicht. Um die Schichtdicke ausgewählter Proben zu bestimmen, wurde ein schrittweiser Materialabtrag (Energie: 0,5 keV, Ionenstrom von 140 mA) durchgeführt. Die Sputterrate wurde an Tantalpentoxid-Schichten mit definierter Schichtdicke bestimmt und beträgt ca. 1,5 nm/min bei einer Rastergröße von $2 \times 2 \text{ mm}^2$.

Zur Datenerfassung und -auswertung wurden die Softwarepakete Vision (Version 2.2.8, 2009, Kratos Analytical) und CasaXPS (Version 2.3.15, 2009, CASA Software Ltd.) verwendet. Die Bindungsenergieskala aller Spektren wurde anhand des C 1s-Peaks (284,5 eV) kalibriert. Als integraler Bestandteil der Datenverarbeitung wurde eine Kurvenanpassung durchgeführt. Die Messkurve wurde hierbei mit Gauß-Lorentz-Funktionen approximiert. Der Untergrund wurde iterativ nach Shirley bestimmt [202]. Für die quantitative Auswertung der Spektren wurden die in der Kratos-Datenbank hinterlegten relativen Empfindlichkeitsfaktoren (R.S.F.) verwendet. Eine Aufstellung der entsprechenden R.S.F.-Werte kann Tabelle A1 im Anhang entnommen werden.

3.3.2 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde zur qualitativen Untersuchung des kristallinen Phasenbestandes von Graphen und GO eingesetzt. Die XRD-Messungen wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren an einem Bruker AXS D8 Advance Röntgendiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Das Gerät verfügt über eine Kupferkeramikröhre und einen LynxEye-Detektor. In Tabelle 4 sind die Spezifikationen des Diffraktometers und die Messparameter aufgelistet.

| Bruker AXS D8 Advance | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|--|
| Probenpräparation | Präparationsmethode | Flachprobenträger |
| | Interner Standard | --- |
| Spezifikationen Diffraktometer | Röntgenröhre | Kupferkeramikröhre |
| | Messstrahlung | $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) |
| | Detektor | LynxEye |
| | K- β -Filter | Ni |
| Messparameter | Messbereich [$^{\circ}2\theta$] | 5 – 80 |
| | Schrittweite [$^{\circ}2\theta$] | 0,01 |
| | Messzeit pro Datenpunkt [s] | 0,5 |

Tabelle 4. Messparameter XRD.

Nach der Bragg'schen Gleichung (Gl. 6) kann der Netzebenenabstand d zwischen parallelen Gitterebenen aus dem Braggwinkel θ , der Wellenlänge λ sowie der Beugungsordnung n berechnet werden.

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (6)$$

Die Halbwertsbreite der Reflexe (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) gibt Aufschluss über die Kristallitgröße und die Streuung der Netzebenenabstände. Um den FWHM-Wert ausgewählter Reflexe zu bestimmen, wurden die Peaks mit einer Pseudo-Voigt-Funktion angepasst. Hierfür wurde die Software OriginPro 2021b (OriginLab Corporation) verwendet.

3.3.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine sensitive und zerstörungsfreie Messmethode, die zum Nachweis struktureller Defekte (z.B. sauerstofffunktionelle Gruppen) in Graphen-Derivaten eingesetzt werden kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein konfokales Raman-Mikroskop vom Typ LabRAM HR Evolution (HORIBA Jobin Yvon) verwendet. Die Anregung erfolgte durch einen Festkörperlaser (He-Ne, 20 mW) bei einer Wellenlänge von 632,8 nm. Um den Laserstrahl auf der Probenoberfläche zu fokussieren, wurde ein 10x-Objektiv (Olympus) mit einer numerischen Apertur von 0,25 verwendet. Alle Messungen wurden mit einem 50x-Objektiv (Olympus; numerische Apertur: 0,7) und einem optischen Gitter mit 1800 gr/mm durchgeführt (Spektralbereich: 150 – 3700 cm⁻¹; Dispersion: 20 cm⁻¹/mm). Die Akquisitionszeit betrug für jeden Messpunkt 3 s.

3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM, Quanta 3D FEG, FEI) wurde als bildgebendes Verfahren für die morphologische Untersuchung der Membranoberfläche eingesetzt. Alle Proben wurden mit leitfähigen Kohlenstoffklebepads auf REM-Probenhaltern fixiert.

Um eine Aufladung der Probenoberfläche zu verhindern, wurden die Proben mit einer leitfähigen Platinschicht überzogen (Target: ESG Edelmetall-Service GmbH & Co. KG, 99.99% Pt; Target-Substrat-Abstand: 10 cm). Die Bildaufnahme erfolgte unter Hochvakuum-Bedingungen (~ 1*10⁻⁷ mbar) im Sekundärelektronen-Modus bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV.

Proben, die der morphologischen Untersuchung von MNP-Beschichtungen dienten, wurden unter Niedrigvakuum-Bedingungen (~ 0,7 mbar) abgebildet. Eine separate Pt-Schicht wurde nicht aufgebracht. Die Nachbearbeitung der REM-Aufnahmen erfolgte mit dem Bildverarbeitungsprogramm cellF (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH). Um die Verteilung und Konzentration der MNPs zu bestimmen, wurde an ausgewählten Proben eine Flächenanalyse mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, Xplore 15 Detektor, Oxford Instruments) durchgeführt.

Die Informationstiefe der EDX-Analyse ist von der kinetischen Energie der Elektronen abhängig und beträgt bei einem Elektronenstrahl mit einer Energie von 10 keV ca. 1-2 μm [203]. Zur Auswertung und Quantifizierung der Messdaten wurde die Software AZtecLiveLite (Oxford Instruments) verwendet. Die Messfläche der EDX-Analyse betrug 15*15 μm^2 .

3.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Feinstruktur der Polyamid-Dünnschicht wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Tecnai G2, Thermo Fisher Scientific, ehemals FEI) untersucht. Im Vorfeld der Messung wurden alle Proben in Epoxidharz (Araldite, Merck) eingebettet. Zur Herstellung dünner Schnittpräparate (Schnittdicke 50 – 70 nm) wurde ein Ultramikrotom vom Typ PowerTome (RMC Boeckeler) verwendet, das mit einem Diamantmesser (Schliffwinkel 45°, Diatome) ausgestattet ist. Da sich die Probenpräparation unter Strukturverlust schwierig gestaltet, ist eine Schichtablösung vom Substrat vermehrt als Präparationsartefakt zu beobachten. Die Bildaufnahme erfolgte unter Hochvakuum-Bedingungen bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV.

3.3.6 Rasterkraftmikroskopie

Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde als bildgebendes Verfahren zur Untersuchung der Oberflächentopografie von Dünnschicht-Kompositmembranen eingesetzt. Im Gegensatz zu elektronenoptischen Analysemethoden (z.B. REM, TEM) beruht das Messprinzip auf nanomechanischen Wechselwirkungen zwischen einer Sonde (hier: NC Cantilever mit einem Spitzenradius von 10 nm) und der Probenoberfläche. Alle Messungen wurden bei RT an einem Gerät vom Typ JPK NanoWizard IV (Bruker) durchgeführt, das für die Strukturanalyse von biologischen Proben konzipiert ist. Im zerstörungsfreien *Quantitative-Imaging-Modus*, bei dem für jeden Messpunkt eine Kraft-Abstands-Kurve erzeugt wird, kann ein hohes räumliches Auflösungsvermögen erzielt werden.

Zur Datenauswertung wurde die Software Gwyddion (Version 2.61, 05.05.2022) verwendet. Auf Basis unprozessierter Höhenprofile wurden die Rauheitskennwerte R_a (Mittenrauwert, ISO 4287-1997) und R_z (gemittelte Rautiefe, ISO 4287-1997) sowie die z-Höhenverteilung der Membranoberfläche bestimmt [204, 205].

3.3.7 Kontaktwinkelmessung

Das Benetzungsverhalten der aktiven Separationsschicht beeinflusst maßgeblich die Filtrationsleistung und die Bewuchseigenschaften der TFC-Membran [206-208].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die freie Oberflächenenergie beschichteter und unbeschichteter Membranen durch Kontaktwinkelmessung (Drop Shape Analyzer DAS-100, Krüss) quantifiziert. Der statische Kontaktwinkel wurde nach der Sessile-Drop-Methode an Luft bestimmt. Als Flüssigphasen wurden Diiodomethan und bidestilliertes Wasser verwendet.

Nach der Young'schen Gleichung (Gl. 7) kann die freie Oberflächenenergie der Membran γ_M aus der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_l , dem Kontaktwinkel θ sowie der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Membran γ_{Ml} berechnet werden [209].

$$\gamma_M = \gamma_{Ml} + \gamma_l \cdot \cos \theta \quad (7)$$

Während die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bekannt ist, handelt es sich bei den beiden letztgenannten Parametern um Messgrößen. Nach dem Modell von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble [210-212] liegen der Grenzflächenspannung dispersive und polare Wechselwirkungsanteile zu Grunde. Die Komponenten der Grenzflächenspannung und die Oberflächenspannung der Membran wurde mit Hilfe der Software Krüss Advance 1.13.1.31401 berechnet. Pro Probe und Referenzflüssigkeit wurden mindestens 10 gültige Messwerte erhoben.

3.4 Mikrobiologische Untersuchung

Die antimikrobielle Wirkung von GO und MNPs wurde anhand statischer Bakteriensuspensionsversuche bewertet. Als Prüforganismus wurde das gramnegative, aerobe Bakterium *P. protegens* (CHA0; DSM 19095) verwendet. Bakterien der Gattung *Pseudomonas* gehören nachweislich zur mikrobiellen Gemeinschaft natürlicher Biofilme auf UO-Membranen [67]. Bis zur Entnahme wurde die Stammkultur bei -80 °C im Gefrierschrank gelagert.

Im Vorfeld jeder mikrobiologischen Versuchsreihe wurden zwei Subkulturen angefertigt. Aus der Stammkultur wurden 10 μ L Bakteriensuspension entnommen und in 50 mL frischem Nährmedium (Caso Bouillon, Carl Roth) suspendiert. Um die Sauerstoffversorgung in der Submerskultur zu gewährleisten, wurde die Bakteriensuspension unter gleichmäßigem Schütteln (80 rpm, Unimax 2010, Heidolph) für 18 h bebrütet (25 °C). Aus der ersten Subkultur (SK1) wurde eine zweite Subkultur (Gebrauchskultur, SK2) angefertigt, die bis zur Phase exponentiellen Wachstums (ca. 5 h) kultiviert und auf eine optische Dichte (OD) von 0,1 (OD600 DiluPhotometer, IMPLIN) eingestellt wurde. Dies entspricht einer Zellkonzentration von ca. $1 \cdot 10^7$ koloniebildenden Einheiten (KBE) pro mL. Die Bakterienzellen wurden durch sequenzielles Zentrifugieren (14100 x g, MiniSpin

plus, Eppendorf) und Dekantieren vom Nährmedium abgetrennt und in bidestilliertem Wasser resuspendiert.

3.4.1 Suspensionsversuche zur Bestimmung der bakteriziden Wirkung von Graphenoxid-Dispersionen

Die antimikrobielle Aktivität von GO wurde konzentrationsabhängig untersucht und nach der Miles-und-Misra-Methode [213] quantifiziert. GO wurde zunächst durch Dispergieren in Isopropanol (70%, Carl Roth) sterilisiert und anschließend mehrfach mit bidestilliertem, sterilem Wasser gespült. Der Überstand wurde durch Zentrifugieren (14100 x g, MiniSpin plus, Eppendorf) und Dekantieren abgetrennt. Es wurde eine wässrige GO-Suspension mit einer Ausgangskonzentration von 400 µg/mL hergestellt. Um die Dispergierbarkeit von GO zu verbessern und der Agglomeration von Partikeln entgegenzuwirken, wurde eine Ultraschallbehandlung (3h, Sonorex RK 100 H, Bandelin) durchgeführt.

Definierte Volumina der GO-Suspension wurden in konische Mikrotubes (1,5 mL, Eppendorf) überführt. Neben der Ausgangslösung ($c = 400 \mu\text{g/mL}$) wurden durch Zugabe von sterilem, bidestilliertem Wasser auch verdünnte GO-Suspensionen mit einer Konzentration von 200 µg/mL bzw. 20 µg/mL hergestellt. Das Gesamtvolumen der Prüflösungen betrug in allen Fällen 0,5 mL. Jedem Mikrotube wurden 0,5 mL der Gebrauchskultur (SK2) zugesetzt. Die Suspension (PK1) wurde unter gleichmäßigem Schütteln (120 rpm, Unimax 2010, Heidolph) für 120 min kultiviert (25 °C). Nach Ablauf dieser Zeitspanne wurde eine logarithmische Verdünnungsreihe mit bidestilliertem Wasser hergestellt. Aus den Verdünnungsstufen 10^{-3} bis 10^{-5} wurde ein aliquoter Anteil von je 50 µL entnommen und auf festem Nährmedium (Plate Count Agar, Carl Roth) ausgestrichen. Die Agarplatten wurden für 20-24 h bei einer Temperatur von 37 °C bebrütet (relative Luftfeuchtigkeit $\geq 95\%$). Die Reduktion der Lebendkeimzahl wurde durch Auszählung der KBE bestimmt. Jede Prüflösung wurde dreifach beprobt (Triplikat).

Als komplementäres Prüfverfahren wurde der Endotoxingehalt in der Testkultur PK1 bestimmt. Endotoxine sind Lipopolysaccharide, die in der äußeren Zellmembran von gramnegativen Bakterien auftreten und beim Absterben der Bakterienzellen freigesetzt werden. Die Endotoxinkonzentration in der Probe korreliert mit der natürlichen Wachstumsdynamik der Bakterienkultur und steht in quantitativem Zusammenhang zur antimikrobiell induzierten Bakterientötung [214]. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung des Endotoxingehalts wurden mit einem in vitro Limulus-Amöbozyten-Lysat-Assay (Pierce LAL Chromogenic Endotoxin Quantitation Kit, Fisher Scientific) erbracht. Methodisch handelt es sich hierbei um einen chromogenen Endpunkt-Assay. Die

Versuchsdurchführung erfolgte den Herstellerangaben entsprechend [215]. Aus der Bakteriensuspension PK1 wurde ein Aliquot von 0,5 mL entnommen und steril filtriert. Bis zur Verwendung wurde die Probe im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. 50 µL der sterilfiltrierten Probe wurden anschließend in eine 96-Well-Platte überführt und auf eine konstante Temperatur von 37 °C eingestellt. Nach Zugabe einer wässrigen LAL-Lösung (50 µL, Fisher Scientific) wurde die Probe für 10 min bei 37 °C inkubiert. Anschließend wurden 100 µL eines chromogenen Indikators zugegeben. Die Probe wurde nach jedem Schritt sorgfältig homogenisiert. Nach einer Inkubationszeit von 6 min wurden 100 µL des Stoppreagenzes (Essigsäure, 25%, Fisher Scientific) hinzugefügt. Die Endotoxinkonzentration wurde durch Absorptionsmessung bei 405 nm - 410 nm bestimmt (FLU-Ostar OPTIMA, BMG LABTECH). Als Negativkontrolle wurde endotoxinfreies Wasser verwendet, als Positivkontrolle eine Verdünnungsreihe aus einer Endotoxin-Stammlösung mit den Konzentrationen 1 EU/mL, 0,5 EU/mL, 0,25 EU/mL und 0,1 EU/mL (*E. coli* O111, Fisher Scientific).

3.4.2 Suspensionsversuche zur Bestimmung der bakteriziden Wirkung von nanopartikelbasierten Beschichtungen

Die antimikrobielle Wirkung von MNP- und GO-Beschichtungen wurde anhand bildgebender Verfahren (Fluoreszenzmikroskopie, REM) sowie nach der Miles-und-Misra-Methode bewertet. Als Negativkontrolle wurden unbeschichtete Membranen derselben Charge herangezogen. Da die Bewuchseigenschaften der Membranoberfläche chargenabhängig variieren können, wurde die antimikrobielle Aktivität der Beschichtungen stets auf die Negativkontrolle normiert.

Vor der Verwendung wurden die Membranen auf runde Coupons mit einem Durchmesser von 1,27 cm (0,5") zugeschnitten und für 10 min in Isopropanol (70%, Carl Roth) sterilisiert. Anschließend wurden die Membranen mit Wasser gespült, in eine frische, sterile Wellplatte gelegt und über Nacht getrocknet. Zu jedem Well wurden 2 mL der Gebrauchskultur SK2 (OD 0,1) hinzugegeben. Unter gleichmäßigem Schütteln (120 rpm, Unimax 2010, Heidolph) wurden die Membranen für 120 min (RT) mit der Bakteriensuspension in Kontakt gebracht. Die Überstandslösung wurde hiernach verworfen. Die Membranen wurden gründlich mit sterilem, bi-destilliertem Wasser gespült (3x) und in eine frische Wellplatte mit jeweils 2 mL Nährlösung (Caso Bouillon, Carl Roth) gelegt. Die adhärenierten Bakterien wurden bei Raumtemperatur unter gleichmäßigem Schütteln (80 rpm, Unimax 2010, Heidolph) für 18 h kultiviert. Das Bakterienwachstum in der Überstandslösung der beschichteten und unbeschichteten Membranen wurde sowohl turbidimetrisch (OD600 DiluPhotometer, IMPLIN) als auch nach der Miles-Misra-Methode bewertet. Die Versuchsdurchführung entsprach hierbei dem in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Verfahren. Die

Anzahl der KBE wurde in Abhängigkeit von der optischen Dichte in einem Verdünnungsbereich von 10^{-2} bis 10^{-7} bestimmt.

Der bakterielle Bewuchs auf der Membranoberfläche wurde mit bildgebenden Verfahren (Fluoreszenzmikroskopie, REM) untersucht. Im Vorfeld der fluoreszenzmikroskopischen Analyse wurde eine Differentialfärbung mit Syto 9 (Fisher Scientific) und Propidiumiodid (Acros Organics) durchgeführt, die eine Unterscheidung von lebensfähigen und nicht lebensfähigen Bakterienzellen ermöglicht. Die Membrancoupons wurden zunächst mit sterilem, bidestilliertem Wasser gespült (3x) und anschließend nacheinander für jeweils 5 min mit 50 μ L Syto 9 (0,1 μ M in physiologischer Kochsalzlösung) und 50 μ L Propidiumiodid (0,02 mg/mL in PBS) in Kontakt gebracht. Die Bildaufnahme erfolgte mit einem Fluoreszenz-Phasenkontrast-Mikroskop (BZ-X800E, Keyence) im *Z-Stack*-Modus.

Für die Untersuchung im REM wurden die Biofilme über Nacht in Glutardialdehyd (2,5% in PBS, Carl Roth) fixiert. Anschließend wurden die Proben gründlich mit bidestilliertem Wasser gespült und für 18 h bei 0,1 mbar lyophilisiert (Alpha 2-4 LSCplus; Christ). Die weitere Probenpräparation entsprach der in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Vorgehensweise.

3.5 Untersuchung der Filtrationsleistung

Die Filtrationsleistung der UO-Kompositmembranen wurde mit einem anwendungsnahen Versuchsaufbau getestet, der von Hirsch [20] und Hegoburu et al. [216] detailliert beschrieben wird. Abbildung 16a zeigt die hierfür verwendete Coupon-Testanlage. Die Filtrationseinheit umfasst sechs linear angeordnete Messzellen, in denen runde Membranzuschnitte (Coupons, \varnothing 75 mm) unter Cross-Flow-Bedingungen simultan getestet werden können (Abb. 16b). Die Filtrationsversuche wurden in einem partiellen Rezirkulationsmodus durchgeführt, d.h. das Retentat der Messzellen wurde im Gegensatz zum Permeat in den Feedwassertank zurückgeleitet.

Die Betriebsbedingungen der Coupontestanlage sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Als Feedwasser wurde eine wässrige NaCl-Lösung mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 3500 μ S/cm verwendet. Unter Standardbedingungen entspricht dies einer NaCl-Konzentration von 2000 ppm. Da die Elektrolyte während des Betriebs passiv angereichert werden (Verlust Permeat), muss die Leitfähigkeit des Feedwassers durch Zufuhr von vollentsalztem Wasser kontinuierlich nachreguliert werden. Der pH-Wert des Feedwassers wurde mit NaOH (10% w/v in aq. dest.) und HCl (10% w/v in aq. dest.) auf einen konstanten Wert von $7,0 \pm 0,2$ eingestellt (S40 – SevenMulti, Mettler Toledo). Durchfluss und Prozessdruck wurden über Nadelventile manuell reguliert.

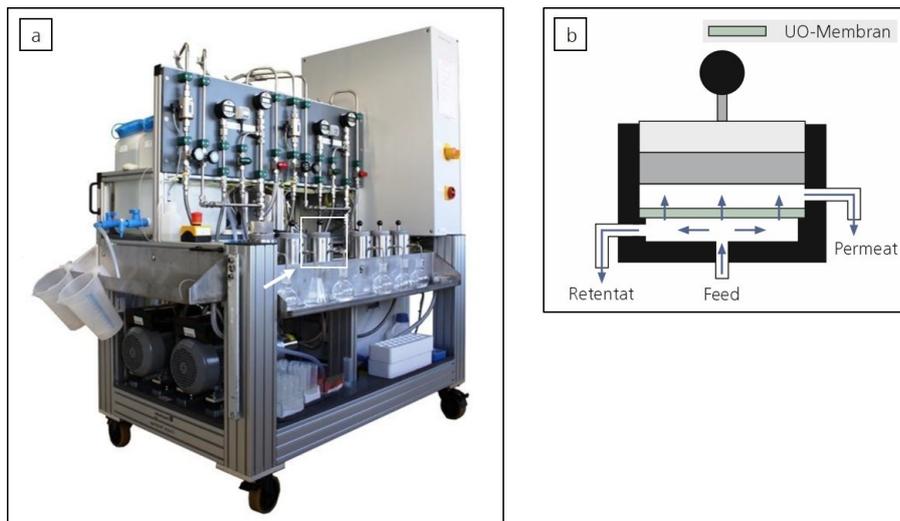


Abbildung 16. Coupon-Testanlage. a) Fotografie des Versuchsaufbaus. Der Pfeil kennzeichnet eine Messzelle. b) Schematische Darstellung von Aufbau und Funktionsweise der Messzellen (Querschnitt; modifiziert nach [216]).

| Parameter | Wert |
|--|------------|
| Temperatur Feed [°C] | 25,0 ± 0,5 |
| Prozessdruck [bar] | 15,5 ± 0,5 |
| Durchfluss [l/min] | 4,0 ± 0,2 |
| Leitfähigkeit Feed [$\mu\text{S}/\text{cm}$] | 3500 ± 100 |
| pH-Wert Feed [-] | 7,0 ± 0,2 |

Tabelle 5. Betriebsbedingungen der Coupon-Testanlage.

Um die Filtrationsleistung der UO-Kompositmembranen bewerten zu können, wurden Durchsatz (Präzisionswaage PB303-S/PH, Mettler Toledo) und Leitfähigkeit des Permeats (S40 – SevenMulti, Mettler Toledo) in regelmäßigen Zeitabständen bestimmt. Vor der ersten Probenahme wurde der Coupontester für 120 min im Rezirkulationsmodus betrieben, um eine Stabilisierung der Betriebsparameter zu erzielen. Im Abstand von je 30 min wurden anschließend 3 Permeatproben entnommen. Die Probenahmezeit wurde in Abhängigkeit vom Durchfluss variiert. Das erforderliche Mindestvolumen für die Bestimmung der Leitfähigkeit betrug 20 mL.

Die Filtrationsleistung beschichteter Membranen wurde stets im Vergleich zu unbehandelten Membranen derselben Charge bewertet. Um die Messergebnisse statistisch zu validieren, wurden pro Membrantyp mindestens 3 unabhängige Messungen durchgeführt. Sofern nicht anders spezi-

fiziert, wurden Membranen, die im Rahmen der Prozessierung einer Trocknung unterzogen wurden, im Vorfeld der Messung für 60 min in destilliertem Wasser gelagert.

Der Permeatdurchsatz J_i kann in Abhängigkeit von der Permeatmasse m_i , der Dichte ρ_i , dem durchflusswirksamen Querschnitt A und der Probenahmezeit t nach Gleichung 8 berechnet werden. Der durchflusswirksame Querschnitt A betrug für alle Proben 26,54 cm².

$$J_i = \frac{m_i}{\rho_i \cdot A \cdot t} \quad (8)$$

Der Salzurückhalt wird gemäß Gleichung 9 aus der NaCl-Konzentration des Permeats ($c_{s,P}$) und des Feedwassers ($c_{s,Feed}$) bestimmt.

$$R_S = \left(1 - \frac{c_{s,P}}{c_{s,Feed}} \right) \quad (9)$$

Zwischen der Salzkonzentration c_s und der Leitfähigkeit σ besteht im betrachteten Konzentrationsbereich kein streng linearer Zusammenhang [20]. Die Salzkonzentration wurde daher nach Gleichung 10 berechnet [20].

$$c_s = 0,4264 \cdot \sigma^{1,0457} \quad (10)$$

3.6 Untersuchung der Schichtstabilität

Um die Schichtstabilität MNP-beschichteter Membranen zu untersuchen, wurden statische Elutionsversuche durchgeführt. Runde Membranzuschnitte (\varnothing 1,27 cm) wurden zu diesem Zweck in jeweils 10 mL einer wässrigen NaCl-Lösung (2g/L) immersiert. Nach definierten Zeitabständen (i.d.R. 24 h) wurden die Membrancoupons entnommen. Der Metallgehalt auf der Membranoberfläche wurde anschließend mittels XPS quantifiziert (siehe Abschnitt 3.3.1) und zur Ausgangskonzentration (Metallgehalt vor der Elution) ins Verhältnis gesetzt.

Als Komplementärmethode wurde der Metallgehalt im Eluat durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS ELEMENT XR, Thermo Scientific) bestimmt. Um die vollständige Lösung der MNPs im Eluat zu gewährleisten, wurde im Vorfeld der Messung ein saurer Aufschluss mit HCl (37%): HNO₃ (65%) 3:1 (v/v) (Au-NPs) bzw. HNO₃ (65%): H₂O 2:1 (v/v) (Cu-NPs, Ag-NPs) durchgeführt.

Alle Elemente wurden anschließend in mittlerer Auflösung mit einem kombinierten Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)-/ Faraday-Detektor bestimmt, der einen linearen dynamischen Messbereich von 0,2 CPS bis $> 10^{12}$ CPS hat.

4 Ergebnisse

Die Ergebnisdarstellung gliedert sich entsprechend der in Abschnitt 1 benannten Teilaufgaben. Nachfolgend wird zunächst das Basismaterial, die Dünnschicht-Kompositmembran, beschrieben (Abschnitt 4.1). Neben der chemischen und morphologischen Materialcharakterisierung (Abschnitt 4.1.1) steht hierbei auch die Filtrationsleistung (Abschnitt 4.1.2) im Vordergrund. Der Einfluss unterschiedlicher Lagerungs- und Verarbeitungsbedingungen auf die Permeabilität und Selektivität der Membran wird dargelegt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden biofunktionelle Beschichtungen auf Basis von CNPs und MNPs entwickelt. Die materialwissenschaftliche Bewertung der aufgetragenen Funktionalisierungen ist Gegenstand der Kapitel 4.2.3 (CNPs) und 4.3.1 (MNPs). Die Schichtstabilität und die Filtrationsleistung der modifizierten Membranen wurden unter anwendungsnahen Versuchsbedingungen getestet (Abschnitte 4.2.4 und 4.3.2). Neben der Materialcharakterisierung und der Funktionsprüfung liegt der methodische Schwerpunkt der Arbeit auf der Untersuchung der antimikrobiellen Wirksamkeit von CNP- und MNP-basierten Beschichtungen. In den Abschnitten 4.2.5 und 4.3.3 werden die Ergebnisse der diskontinuierlichen Bewuchsversuche vorgestellt.

Im Sinne einer übersichtlichen Ergebnisdarstellung werden CNPs (Abschnitt 4.2) und MNPs (Abschnitt 4.3) nachfolgend getrennt betrachtet. Eine Gesamtbewertung der beiden Konzepte sowie eine wirtschaftlich-technische Einordnung der erzielten Ergebnisse erfolgt im anschließenden Kapitel „Diskussion“ (Abschnitt 5).

4.1 Charakterisierung von Umkehrosmose-Kompositmembranen

Als Basismaterial wurden kommerziell erhältliche Dünnschicht-Kompositmembranen (Produktserie AG H) der Firma SUEZ WTS Germany GmbH verwendet. Da das Herstellungsverfahren einem fortlaufenden werksseitigen Forschungs- und Entwicklungsprozess unterliegt, können die Materialeigenschaften chargenabhängig variieren. Die Bewertung der Filtrationsleistung und der Bewuchseigenschaften modifizierter Membranen erfolgte daher stets im Vergleich zu nativen Membranen gleicher Charge.

4.1.1 Oberflächen- und Materialcharakterisierung

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, weisen die Membranen eine mehrlagige, anisotrope Struktur auf, bestehend aus (1) einer Dünnschicht aus PA, (2) einer mikroporösen Membran aus PSU sowie (3) einem Stützgewebe aus PET. Die PA-Dünnschicht fungiert hierbei als aktive Separationsschicht.

Abbildung 17a zeigt eine REM-Aufnahme von der Membranoberfläche. Die PA-Dünnschicht zeichnet sich durch eine raue Oberflächenbeschaffenheit aus, die in der einschlägigen Fachliteratur als „Ridge-and-Valley“-Struktur bezeichnet wird. Die Schichtdicke beträgt ca. 100 nm. Aus dem Querschnitt in Abbildung 17b (TEM) wird ersichtlich, dass die PA-Dünnschicht aus einer oberen Lage mit Hohlräumen (Durchmesser 50 - 150 nm) sowie einer kompakten Trägerschicht besteht. Letztere ist mit dem PSU-Substrat verbunden. Im linken Bildrand ist eine partielle Delamination der Schichten erkennbar, die auf die Probenpräparation zurückgeführt werden kann (Artefakt).

Mittels XPS wurde die Oberflächenzusammensetzung der Membran bestimmt. Die Polyaramidschicht enthält $73,1 \text{ At.-%} \pm 0,3 \text{ At.-%}$ Kohlenstoff, $13,6 \text{ At.-%} \pm 0,2 \text{ At.-%}$ Sauerstoff und $11,5 \text{ At.-%} \pm 0,1 \text{ At.-%}$ Stickstoff. Als Nebenbestandteile konnten Schwefel ($0,3 \text{ At.-%} \pm 0,0 \text{ At.-%}$), Natrium ($0,1 \text{ At.-%} \pm 0,0 \text{ At.-%}$) und Chlor ($1,4 \text{ At.-%} \pm 0,0 \text{ At.-%}$) nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von Chlor wird auf nicht umgesetztes TMC zurückgeführt. Natrium und Schwefel sind Bestandteile des Konservierungsmittels (1 Gew.-% Natriumbisulfatlösung).

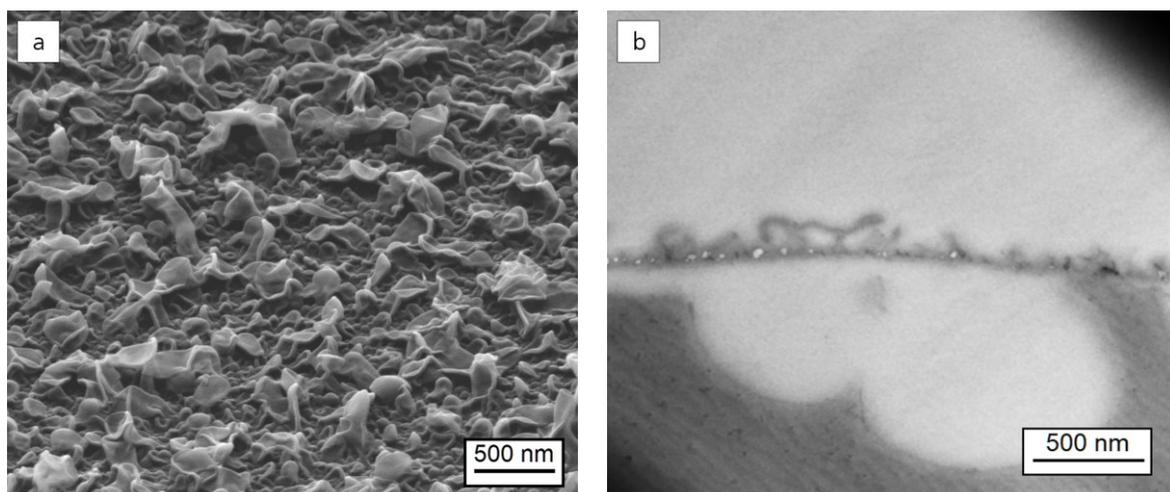


Abbildung 17. Morphologische Charakterisierung von UO-Kompositmembranen. a) REM-Aufnahme von der Membranoberfläche. b) Querschnitt der PA-Dünnschicht im TEM.

Der Quotient aus Sauerstoff- und Stickstoffanteil (O/N) kann als Maß für den Quervernetzungsgrad der Polyaramidschicht herangezogen werden. Ausgehend von den Edukten TMC und m-PDA, beträgt das O/N-Verhältnis eines hypothetischen, linearen Polyaramids 2:1. Bei einem vollständig quervernetzten Polymer wäre hingegen ein O/N-Verhältnis von 1:1 zu erwarten [22]. Der Polymerisations- und Quervernetzungsgrad der Polyaramidschicht wirkt sich sowohl auf die chemische und mechanische Stabilität der Membran als auch auf die Selektivität aus [22]. Ein hoher Quervernetzungsgrad geht im Allgemeinen mit einer Verbesserung der Trennleistung einher [22]. Die Oberflächenszusammensetzung der verwendeten Dünnschicht-Kompositmembranen lässt auf einen hohen Quervernetzungsgrad schließen. Das ermittelte O/N-Verhältnis beträgt 1,18.

4.1.2 Filtrationsleistung

Unter Standardbetriebsbedingungen (2000 ppm NaCl-Lösung, pH 7, 25 °C, Betriebsdruck 15,5 bar) wird der Permeatdurchsatz von Membranelementen der Produktserie AG-400 H mit 41,6 m³/d angegeben [177]. Bei einer aktiven Separationsfläche von 37,2 m² entspricht dies einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,1 m³/m²/d. Die Herstellerangaben konnten mit einem anwendungsnahen Versuchsaufbau (Coupontester, siehe Abschnitt 3.5) im Labormaßstab validiert werden. Für runde Membranzuschnitte (A= 26,54 cm²) wurde ein Durchfluss J_i von 1,2 m³/m²/d ± 0,1 m³/m²/d sowie ein Salzurückhalt R_s von 99,7% ± 0,3% (Herstellerangabe: 99,8%) bestimmt. Chargenabhängig wurden z.T. erhebliche Abweichungen von den vorgenannten Werten verzeichnet. Für Produktvarianten mit hohem Durchfluss („high flux“) wurde beispielsweise ein mittlerer Permeatdurchsatz von 1,6 m³/m²/d bestimmt. Der Salzurückhalt fiel mit 98,5% indes deutlich geringer aus. Im Folgenden wird die Filtrationsleistung modifizierter Membranen daher stets als relative Größe, bezogen auf die entsprechenden Kennwerte nativer Membranen gleicher Charge, angegeben.

Bis zur Verwendung wurden die Membranen gekühlt (4 °C) in 1 Gew.-% Natriumbisulfatlösung aufbewahrt. Entsprechend den Empfehlungen des Herstellers müssen die Membranelemente nach der Initialbenetzung feucht gelagert werden [177]. Da vakuumbasierte Oberflächenmodifizierungsverfahren die Trocknungsbeständigkeit des Substrates voraussetzen, wurde der Einfluss verschiedener Lagerungs- und Verarbeitungsbedingungen auf die Filtrationsleistung der Membranen untersucht.

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Ausführungen ist der Versuchsablauf in Abbildung 18 schematisch dargestellt. Die Abbildungen 19 und 20 nehmen auf die verwendete Nummerierung a-d Bezug.

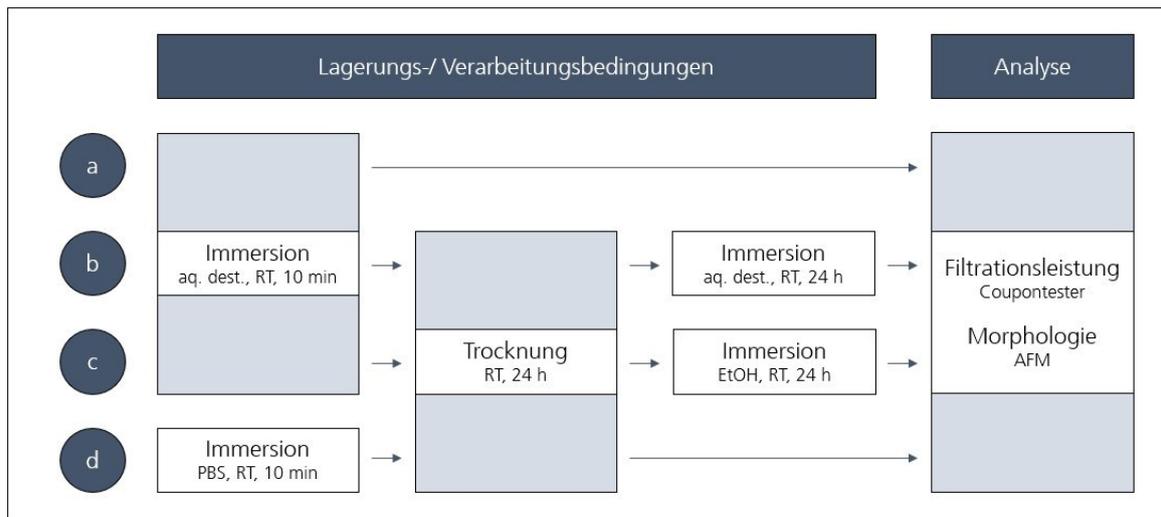


Abbildung 18. Gliederung der durchgeführten Untersuchungen. Die Nummerierung a-d wird in den Abbildungen 19 und 20 adäquat verwendet.

Um Rückstände des Konservierungsmittels (1 Gew.-% Natriumbisulfidlösung) zu entfernen, wurden die entnommenen Membranen zunächst sorgfältig gespült. Anschließend wurden die Proben einer 24-stündigen Trocknung bei Raumtemperatur unterzogen. Die getrockneten Membranen (Abb. 18b) wiesen nach der Wiederbenetzung eine stark reduzierte Durchlässigkeit (< 2 %-Ref.) auf. Analog führte auch die Einbringung ins Hochvakuum zu einer Verminderung der Filtrationsleistung. Strukturelle Beschädigungen an der Membranoberfläche konnten weder makroskopisch noch elektronenmikroskopisch festgestellt werden. Um die Oberflächentopografie der Membranen im feuchten Zustand abbilden zu können, wurden AFM-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 19a zeigt die Oberfläche einer unbehandelten, feucht gelagerten UO-Kompositmembran (vgl. Abb. 18a). Die Polyaramidschicht weist im gequollenen Zustand sphärische Strukturen mit einem Durchmesser von 50 nm bis 300 nm auf.

Beim Trocknen kollabieren die wassergefüllten Hohlräume. Das morphologische Erscheinungsbild der getrockneten Membranen (Abb. 19b) entspricht der zuvor beschriebenen Ridge-and-Valley-Struktur, die eine vergleichsweise schwach ausgeprägte Oberflächentopografie aufweist. Auch nach einer mehrstündigen Immersion in bidestilliertem Wasser konnte keine Rückbildung der ursprünglichen Morphologie (noduläre Strukturen) beobachtet werden. Der Verlust der Permeabilität geht demzufolge mit mikro- und nanoskaligen Strukturveränderungen einher.

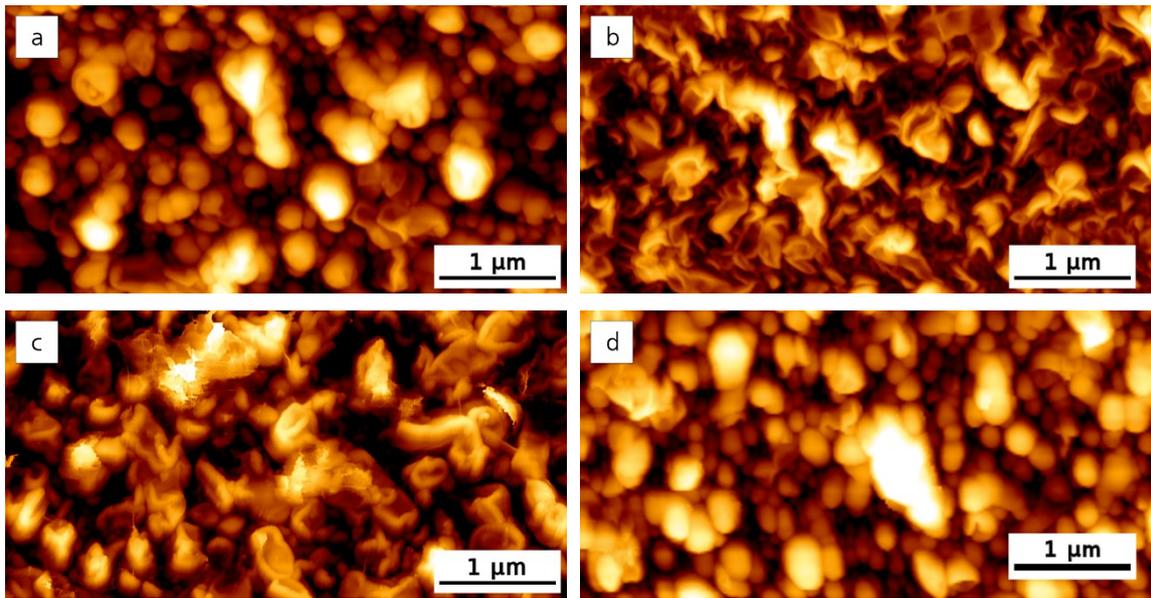


Abbildung 19. AFM-Aufnahmen von der Oberflächenstruktur unterschiedlich behandelter UO-Kompositmembranen. Alle Messungen erfolgten im benetzten Zustand. a) Native, in aq. dest. aufbewahrte Membran. b) Getrocknete und anschließend für 24 h in aq. dest. gelagerte Membran. c) Getrocknete und anschließend für 24 h in EtOH (10 Gew.-%) gelagerte Membran. d) Mit PBS gespülte und getrocknete Membran unmittelbar nach der Wiederbenetzung mit aq. dest.

In Anlehnung an Veröffentlichungen von Koumoto et al. [165] und Wang et al. [217] wurden Verfahren zur Regenerierung der Filtrationsleistung erprobt (siehe Abschnitt 3.1.2). Hierfür wurden die Membranen zum einen im Vorfeld der Trocknung einer Immersionsbehandlung mit einer Elektrolytlösung (hier: PBS, siehe Abb. 18d) unterzogen, zum anderen wurden die getrockneten Proben mit einer 10 Gew.-% Ethanollösung (siehe Abb. 18c) in Kontakt gebracht. Beide Methoden zielen darauf ab, die intrinsischen Wechselwirkungen (z.B. elektrostatische und hydrophobe Wechselwirkungen) des Polymernetzwerkes zu beeinflussen und die Wasserdurchlässigkeit der Membran zu verbessern. Nach 24-stündiger Immersion in einer wässrigen Ethanollösung (10 Gew.-%) konnte eine partielle Regeneration der Membranperformance verzeichnet werden. Bezogen auf die native Membran wurde unter Standardbetriebsbedingungen ein Permeatdurchsatz J_i von 78 %-Ref. erzielt. Der Salzurückhalt ($R_s = 99,6$ %-Ref.) wurde durch den Trocknungszyklus nicht beeinträchtigt. In Abbildung 19c ist die Oberflächentopografie der reaktivierten Membran abgebildet. Verglichen mit der Ridge-and-Valley-Struktur in Abbildung 19b wirkt das morphologische Erscheinungsbild der PA-Dünnschicht plastischer. Nodulare Strukturen konnten hingegen nicht beobachtet werden.

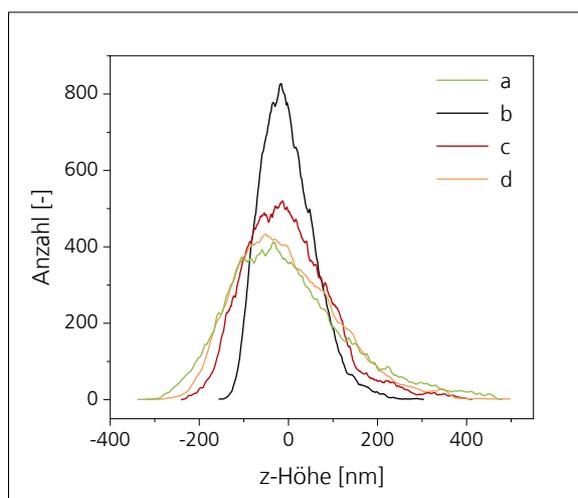


Abbildung 20. Z-Höhenverteilung der Membranoberfläche. Die Nummerierung a-d entspricht der Probenpräparation gem. Abb. 18.

| | Rauheitsparameter | |
|---|-------------------|------------------|
| | R_a [nm] | R_z [nm] |
| a | $77,7 \pm 14,5$ | $382,1 \pm 51,1$ |
| b | $37,5 \pm 5,0$ | $179,0 \pm 16,0$ |
| c | $52,9 \pm 9,5$ | $267,7 \pm 37,2$ |
| d | $59,2 \pm 10,6$ | $259,1 \pm 36,9$ |

Tabelle 6. Rauheitsparameter (R_a , R_z) der Membranoberfläche. Die Nummerierung a-d entspricht der Probenpräparation gem. Abb. 18.

Um die morphologische Oberflächenbeschaffenheit der PA-Dünnschicht quantitativ zu charakterisieren, wurden die Rauheitskennwerte R_a (Mittenrauwert) und R_z (gemittelte Rautiefe) sowie die z-Höhenverteilung der Membranoberfläche aus den AFM-Aufnahmen bestimmt (Abb. 20). Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, liegen die Rauheitsparameter der reaktivierten Membran (c) im mittleren Bereich. Verglichen mit der unbehandelten, kollabierten Membran (b) ist eine deutliche Zunahme der Rauheit feststellbar, die sich auch in der z-Höhenverteilung widerspiegelt. Die Kennwerte der nativen Membran werden hingegen nicht erreicht.

Eine vollständige Regeneration der Membranperformance konnte durch Immersionsbehandlung in phosphatgepufferter Salzlösung erzielt werden (Abb. 18d). Nach der Wiederbenetzung waren nodulare Strukturen auf der Membranoberfläche erkennbar (Abb. 19d), die der ursprünglichen Schichtmorphologie gleichen. Die z-Höhenverteilung (Abb. 20) und die Rauheitskennwerte (Tab. 6) nähern sich der nativen, unbehandelten Membran an. Nachfolgende Oberflächenmodifizierungsverfahren wurden daher stets mit immersionsbehandelten Proben durchgeführt. Die dem Trocknungs- und Regenerationsprozess zugrunde liegenden Mechanismen werden in Abschnitt 5.2 eingehend diskutiert.

4.2 Biofunktionelle Beschichtungen auf Basis kohlenstoffbasierter Nanopartikel

CNPs weisen auf Grund ihrer strukturellen Beschaffenheit hervorragende antimikrobielle Eigenschaften auf. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden biofunktionelle Beschichtungen auf

Basis von Graphen und GO für Membrananwendungen erprobt. Dabei kamen sowohl vakuumbasierte als auch nasschemische Oberflächenmodifizierungsverfahren zum Einsatz.

Im nachfolgenden Abschnitt 4.2.1 erfolgt zunächst die materialwissenschaftliche Charakterisierung von GO. Die nichtthermische Plasmaaktivierung wurde als Vorkonditionierungsverfahren für die nasschemische Funktionalisierung der Membranoberfläche erprobt. In Abschnitt 4.2.2 wird der Einfluss der Plasmaaktivierung auf die Oberflächenzusammensetzung der PA-Dünnschicht beschrieben. Gegenstand des anschließenden Kapitels 4.2.3 ist die Charakterisierung und materialwissenschaftliche Bewertung von CNP-Beschichtungen, die durch thermische Kohlenstoffsublimation, carbodiimidvermittelte Kopplung und photochemische Immobilisierung auf der Oberfläche von UO-Kompositmembranen abgeschieden wurden. In den Abschnitten 4.2.4 und 4.2.5 steht die Untersuchung der Stabilität und Funktionalität der aufgetragenen Beschichtungen im Vordergrund.

4.2.1 Synthese und Charakterisierung von Graphenoxid

GO wurde nach der *Improved Hummers' Method* [114, 188] (siehe Abschnitt 3.2.2) synthetisiert. Als Ausgangsprodukt wurde ein kommerziell erhältliches, synthetisches Graphitpulver mit einer Partikelgröße $< 20 \mu\text{m}$ verwendet. Analog zur Kristallitdicke (Anzahl der Gitterebenen in (001)-Richtung) kann auch die laterale Partikeldimension durch den Syntheseprozess beeinflusst werden [218].

Abbildung 21 zeigt zwei Röntgendiffraktogramme von Graphit (Abb. 21a) und GO (Abb. 21b).

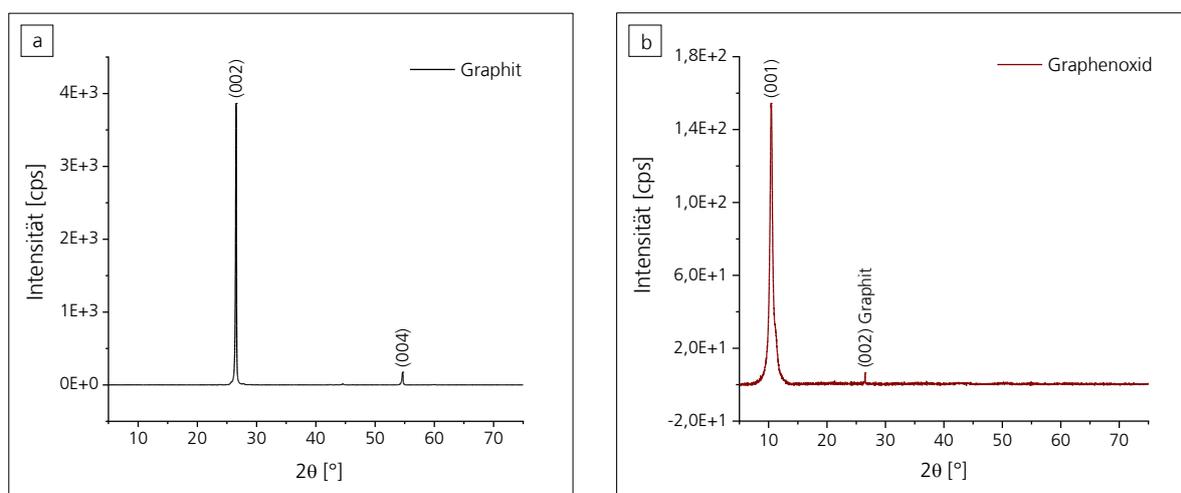


Abbildung 21. Röntgendiffraktogramme von Graphit (Edukt, Abb. 21a) und GO (Produkt, Abb. 21b).

| | Peak (00l) | | |
|-------------|---------------|----------|----------------|
| | 2θ [°] | FWHM [°] | d_{001} [nm] |
| Graphit | 26,53 (002) | 0,16 | 0,33 |
| Graphenoxid | 10,47 (001) | 0,52 | 0,42 |

Tabelle 7. Ergebnisse der XRD-Analyse. Aufgeführt sind der doppelte Braggwinkel 2θ und die Halbwertsbreite (FWHM) des (00l)-Reflexes sowie der daraus berechnete Basalebenenabstand $d_{(001)}$.

Graphit weist einen scharfen (FWHM = 0,14°), intensitätsstarken Reflex bei 26,53 °2 θ auf, der der Gitterebene (002) zugeordnet werden kann (siehe Tab. 7) [219]. Nach Gleichung 6 (Abschnitt 3.3.2) wird ein Basalebenenabstand d_{001} von 0,33 nm ermittelt, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur steht [219]. Infolge der Umwandlung zu GO ist eine deutliche Zunahme des Basalebenenabstandes zu verzeichnen ($d_{001} = 0,42$ nm), die auf den erhöhten Platzbedarf der sauerstofffunktionellen Gruppen und die Interkalation von Molekülen (z.B. Wasser) zurückgeführt werden kann [206].

Die funktionellen Gruppen können als strukturelle Defekte im Kristallgitter angesehen werden, die die optoelektronischen Eigenschaften von Graphen beeinflussen [218]. Zum Nachweis von Defekten im sp²-Kohlenstoffgerüst von Graphen und Graphit kann Raman-Spektroskopie eingesetzt werden [218]. Abbildung 22a zeigt das Raman-Spektrum von kommerziell erhältlichem, synthetischem Graphitpulver; Abbildung 22b das zugehörige Spektrum von GO, das nach der Improved Hummers' Method [114, 188] synthetisiert wurde.

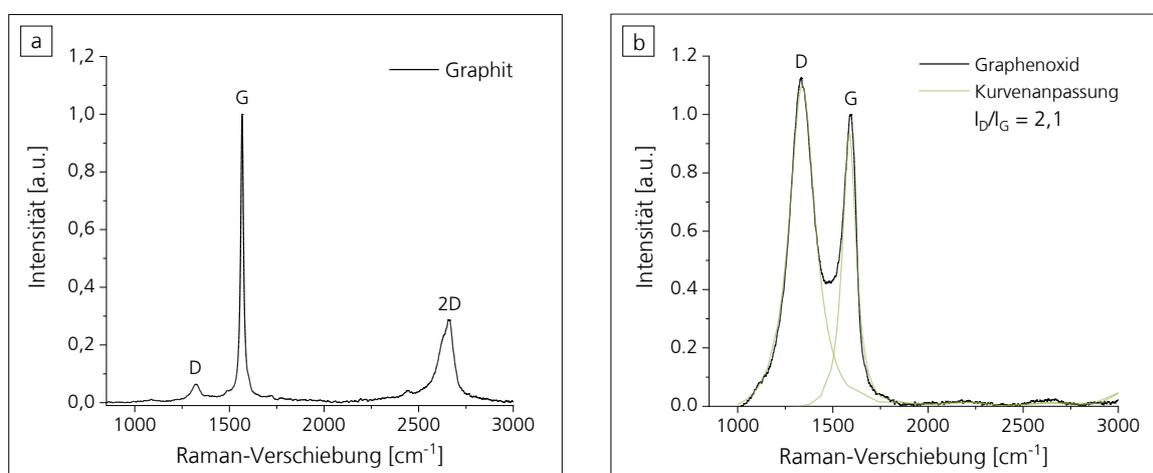


Abbildung 22. Raman-Spektren ($\lambda = 633$ nm) von Graphit (Sigma Aldrich, Abb. 21a) und GO (synthetisiert nach der *Improved Hummers' Method*, Abb. 21b).

Graphit weist zwei charakteristische Banden bei einer Raman-Verschiebung von 1567 cm^{-1} (G) und 2664 cm^{-1} (2D oder G') auf. Das G-Band entspricht einer primären Streckschwingung in der Ebene, das 2D-Band stellt einen Oberton zweiter Ordnung dar [220].

Das Verhältnis der Signalintensitäten I_{2D}/I_G sowie die Peakform und -position geben Aufschluss über die dreidimensionale Struktur von Graphit in Bernal- (AB-) Anordnung [220]. Mit zunehmender Lagenzahl senkrecht zur Basalebene (c-Achse) erfährt der G-Peak eine Rotverschiebung hin zu niedrigeren Frequenzen.

Gleichzeitig führt die Aufspaltung des 2D-Peaks zu einem breiteren, intensitätsärmeren Signal [220]. Durch Kristallgitterdefekte nimmt der Anteil elastisch gestreuter Strahlung zu und es treten „defektaktivierte“ Banden bei einer Raman-Verschiebung von 1334 cm^{-1} (D-Band) und 1596 cm^{-1} (D'-Band) auf. Beide Banden sind auf eine Kombination aus inelastischer Phononenstreuung (intervalley/ intravalley) und elastischer Defektstreuung zurückzuführen [220]. Im Fall von Graphit treten Gitterdefekte vorrangig im Randbereich der Kristallite auf [221], im Fall von GO führen Störungen der Gitterstruktur innerhalb der Basalebene (z.B. sauerstofffunktionelle Gruppen, sp^3 -Domänen) zu einer intensitätsstarken D-Bande. Das Verhältnis der Peakintensitäten I_D/I_G gilt als Maß für die Defektdichte [222] und beträgt 2,1 für das nach der *Improved Hummers' Method* synthetisierte Graphenoxid.

Als Komplementärmethode zur Raman-Spektroskopie wurde XPS eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung von synthetisiertem GO wurde mit kommerziell erhältlichen Produkten (Sigma Aldrich/ ACS) verglichen.

Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse der XPS-Analyse. Im Gegensatz zu Graphit, das nahezu vollständig ($98,2\text{ At.-%} \pm 0,2\text{ At.-%}$) aus Kohlenstoff besteht, weist GO einen hohen Sauerstoffanteil auf, der auf funktionelle Defekte in der Basalebene und den Randbereichen des Kohlenstoffgerüsts zurückzuführen ist. Die chemische Zusammensetzung des nach der *Improved Hummers' Method* synthetisierten GOs zeigt eine gute Übereinstimmung mit den kommerziell erhältlichen Produkten der Firmen ACS Materials und Sigma Aldrich. Im Mittel enthalten alle Proben $68\text{ At.-%} - 72\text{ At.-%}$ Kohlenstoff sowie $26\text{ At.-%} - 30\text{ At.-%}$ Sauerstoff. Als Nebenbestandteile ($\leq 5\text{ At.-%}$) treten Stickstoff, Schwefel und Chlor auf. Letztere sind Rückstände des Syntheseprozesses. Schwefelsäure wird als Interkalationsagens bei der Oxidation von Graphit verwendet, Salzsäure als Lösungsmittel bei der Aufreinigung des Reaktionsproduktes.

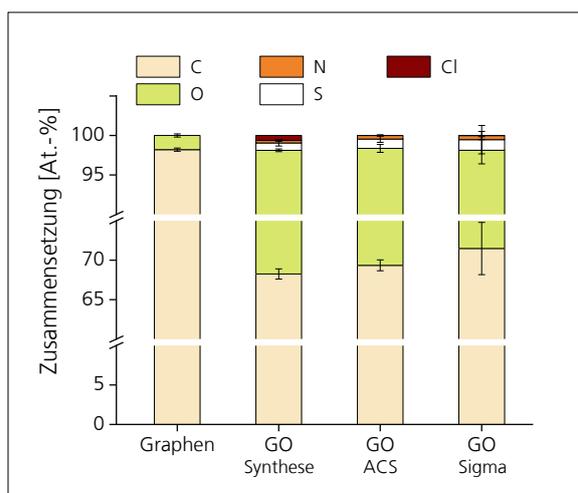


Abbildung 23. Elementarzusammensetzung von Graphit und GO (XPS). Neben synthetisiertem GO wurden kommerzielle Produkte der Firmen ACS Materials und Sigma Aldrich analysiert.

| | C/O |
|--------------------|-----|
| Graphit | -- |
| GO (Synthese) | 2,3 |
| GO (ACS Materials) | 2,4 |
| GO (Sigma Aldrich) | 2,7 |

Tabelle 8. Verhältnis des Kohlenstoff- und Sauerstoffanteils von Graphit und GO als Maß für den Oxidationsgrad, bestimmt mittels XPS.

Das Verhältnis von Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil kann als Maß für den Oxidationsgrad von GO herangezogen werden (siehe Tab. 8). Mit einem C/O-Verhältnis von 2,3 weist das synthetisierte GO den höchsten Oxidationsgrad in der Vergleichsgruppe auf.

Eine hohe funktionelle Defektdichte verbessert einerseits die Verarbeitbarkeit von GO (z.B. Dispergierbarkeit in polaren Lösungsmitteln), andererseits werden reaktive Zentren (z.B. Carboxylgruppen) für eine weiterführende Funktionalisierung bereitgestellt. Nasschemische Kopplungsstrategien (z.B. Carbodiimid-Vernetzung) erfordern vielfach das Vorhandensein spezifischer funktioneller Gruppen (hier: Carboxylgruppen). Natur und Anteil der funktionellen Gruppen von GO wurden durch hochauflösende C 1s-Spektroskopie untersucht.

Abbildung 24 zeigt die Bindungszustände von Kohlenstoff in Graphit (Abb. 24a) und GO (Abb. 24b - 24d). Die Flächenanteile der dekonvolvierten Peakkomponenten sind in Tabelle 9 aufgelistet. Graphit (Abb. 24a) weist einen intensitätsstarken, asymmetrischen Peak bei einer Bindungsenergie von 284,5 eV auf, der sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff zugeordnet werden kann [223]. Ein weiterer Anstieg der Signalintensität kann bei 291 eV verzeichnet werden, der dem π - π^* -Übergang von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff entspricht. Mit steigendem Oxidationsgrad verschiebt sich der Schwerpunkt der Verteilung hin zu höheren Bindungsenergien. Für partiell oxidierte Kohlenstoffderivate wurden vier Bindungskomponenten nachgewiesen, die im vorliegenden Beispiel bei einer Bindungsenergie von 284,5 eV (C sp^2), 286,6 eV (C-O), 287,8 eV (C=O) und 288,6 eV (O-C=O) auftreten (vgl. [224]).

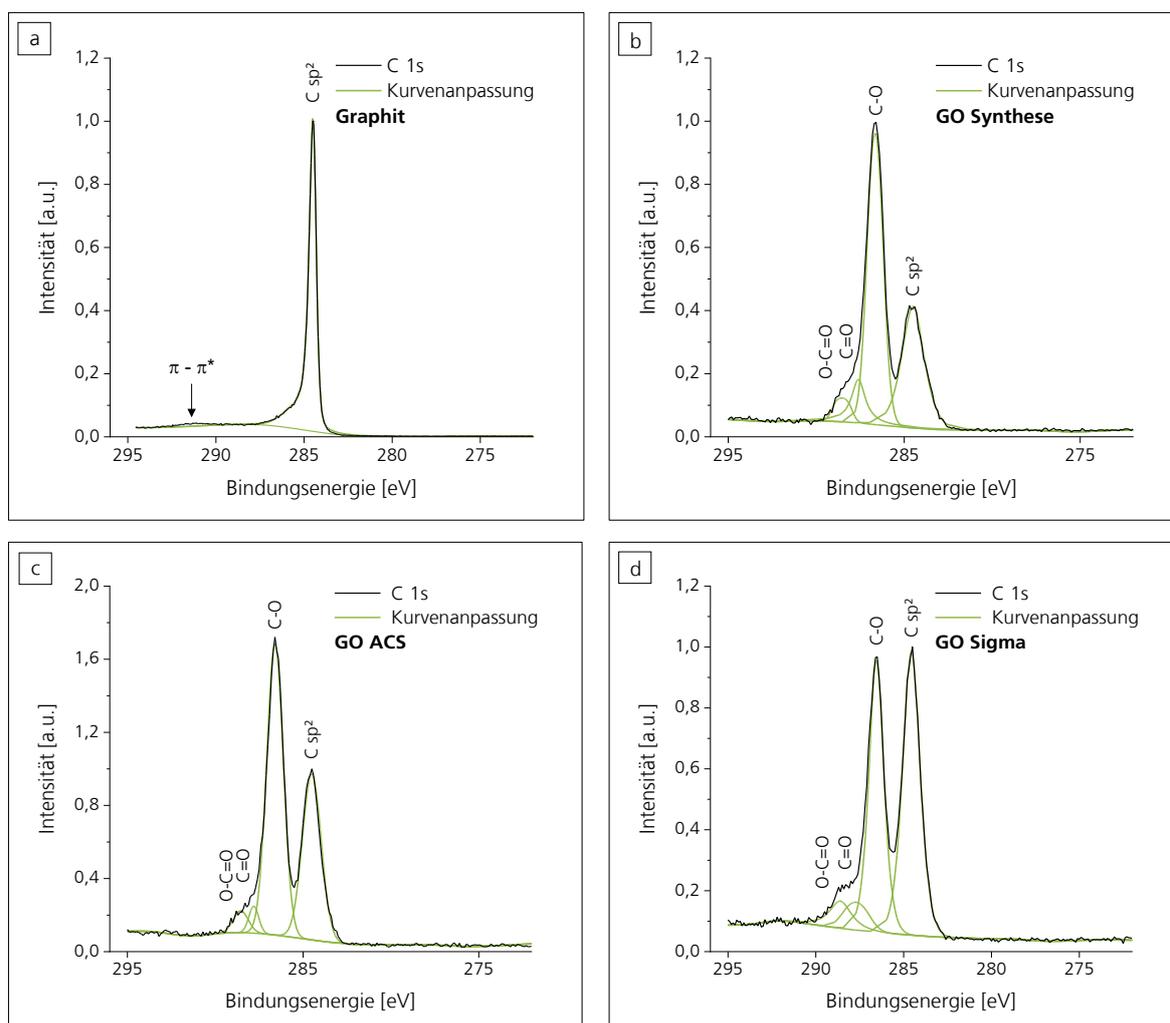


Abbildung 24. C 1s-Spektren von Graphit und GO (XPS). a) Graphit, b) synthetisiertes GO, c) kommerziell erhältliches GO, ACS Materials d) kommerziell erhältliches GO, Sigma Aldrich. Alle Spektren wurden anhand des C sp²-Signals ($E_B = 284,5$ eV) kalibriert und auf eine Intensität von 1,0 (a.u.) normiert. Zur Berechnung der Flächenanteile (siehe Tab. 9) wurden die Peakkomponenten mit Gauß-Lorentz-Funktionen angepasst.

| | Flächenanteil [%] | | | |
|-------------|-------------------|------|------|-------|
| | C sp ² | C-O | C=O | O-C=O |
| Graphit | 100,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| GO Synthese | 33,0 | 52,5 | 10,0 | 4,5 |
| GO ACS | 36,6 | 56,4 | 3,1 | 3,8 |
| GO Sigma | 48,0 | 39,4 | 6,4 | 6,3 |

Tabelle 9. Flächenanteile der in Abbildung 24 dargestellten Komponenten des C 1s-Peaks.

Während Graphit eine geringe Defektdichte und einen hohen Anteil sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs aufweist (siehe Tab. 9), zeigt das C 1s-Spektrum von GO ein mehrheitlich sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffgerüst mit hohem Funktionalisierungsgrad. Der Flächenanteil der einzelnen Komponenten variiert dabei produktabhängig.

Verglichen mit den kommerziell erhältlichen Analoga weist das synthetisierte GO einen hohen Carbonyl- und Gesamtsauerstoffgehalt auf. Der Carboxylgruppen-Anteil, der für die Immobilisierung von GO auf UO-Kompositmembranen entscheidend ist, liegt mit 4,51% im mittleren Bereich.

4.2.2 Oberflächenaktivierung im Atmosphärendruckplasma

Die Polyaramidschicht der verwendeten UO-Membranen weist einen Sauerstoffgehalt von 12,1 At.-% bis 13,6 At.-% auf (siehe Abschnitt 4.1.1), der vorrangig durch die Amidgruppen des Polymerrückgrates bedingt wird. Untergeordnet können residuale Carboxylgruppen auftreten.

Mittels dielektrischer Barriereentladung können auf der Membranoberfläche zusätzliche Sauerstofffunktionalitäten erzeugt werden, die eine anschließende nasschemische Modifizierung erleichtern. Die nichtthermische Oberflächenaktivierung im Atmosphärendruckplasma wurde daher als Vorkonditionierungsschritt für die carbodiimidvermittelte GO-Immobilisierung erprobt. Die Effizienz der Oberflächenaktivierung, gemessen an dem Anteil polarer Molekülendgruppen auf der Membranoberfläche, wurde in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen der DBE-Anlage untersucht. Zu diesem Zweck wurden Behandlungsabstand und Stromstärke systematisch variiert (siehe Abschnitt 3.2.1).

Abbildung 25a zeigt exemplarisch zwei XP-Spektren von einer unbehandelten (unten) und einer plasmaaktivierten (oben) UO-Kompositmembran. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Intensität des C 1s-Peaks beider Spektren auf 1 normiert. Die DBE-aktivierte Membran enthält 66,8 At.-% Kohlenstoff, 19,8 At.-% Sauerstoff und 9,8 At.-% Stickstoff. Der Sauerstoffanteil liegt somit deutlich über dem Referenzwert der unbehandelten Membran (12,1 At.-%). Dementsprechend steigt der Quotient aus Sauerstoff- und Kohlenstoffanteil (O/C) von 0,17 auf 0,30. Im Gegensatz dazu wird das N/C-Verhältnis (0,14 vs. 0,15) durch die Plasmabehandlung nicht beeinflusst. Als Nebenbestandteile < 2 At.-% konnten Chlor, Natrium und Schwefel nachgewiesen werden.

Abbildung 25b zeigt die Oberflächenzusammensetzung der UO-Kompositmembranen in Abhängigkeit vom Behandlungsabstand. Mit steigender Distanz zwischen Elektrode und Membranoberfläche nimmt die Effizienz der Oberflächenaktivierung ab.

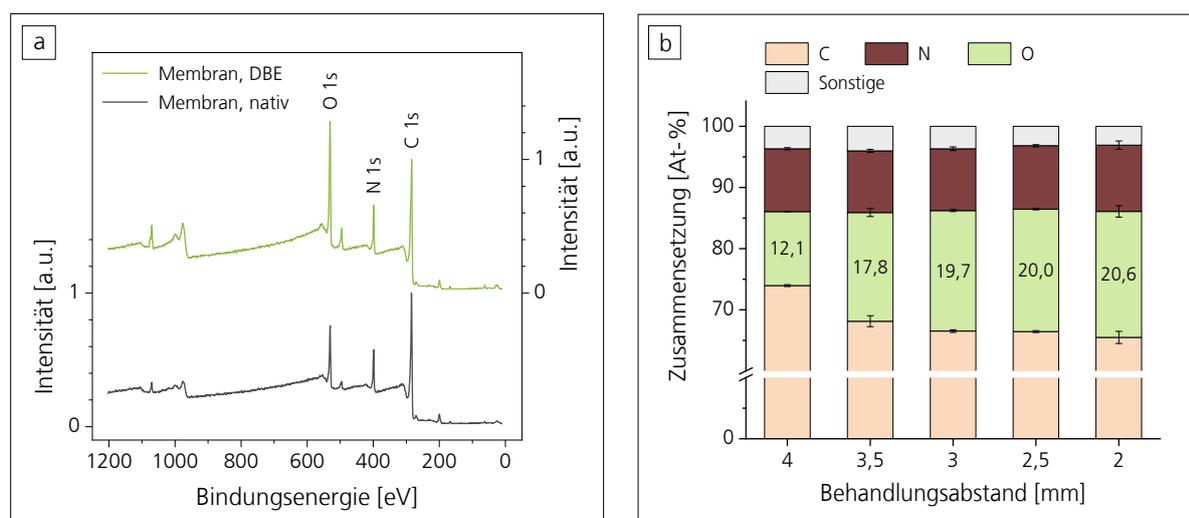


Abbildung 25. Oberflächenzusammensetzung von nativen und DBE-aktivierten UO-Kompositmembranen (XPS). a) Vergleich der XP-Spektren einer unbehandelten (schwarz) und einer DBE-aktivierten UO-Membran (Parameter: $I = 21$ mA, $d = 3$ mm, $n = 1$). Die Intensität des C 1s-Peaks wurde auf 1 normiert. b) Einfluss des Behandlungsabstandes auf die Oberflächenzusammensetzung der UO-Membran (Parameter: $I = 21$ mA, $d = 2$ mm - 4 mm, $n = 1$).

| | Parameter DBE-Behandlung | | | |
|----------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| | Stromstärke [mA] | Geschwindigkeit [m/min] | Energiedosis* [J/cm ²] | Sauerstoffgehalt [At.-%] |
| Plasma A | 21 | 5,5 | 0,9 | 19,7 ± 0,2 |
| Plasma B | 35 | 5,5 | 1,5 | 20,1 ± 0,2 |
| Plasma C | 50 | 5,5 | 2,1 | 20,7 ± 0,2 |

Tabelle 10. Einfluss der Stromstärke der DBE-Behandlung auf die Oberflächenzusammensetzung der UO-Membran (Parameter: $I = 21$ mA – 50 mA, $d = 3$ mm, $n = 1$). * Schätzwert, basierend auf Gl. 3 (siehe Abschnitt 3.2.1)

Bei einem Behandlungsabstand ≥ 4 mm entspricht die Oberflächenzusammensetzung der DBE-aktivierten Membran dem Referenzwert. Eine Zunahme des Sauerstoffanteils ist bei Behandlungsabständen < 4 mm zu verzeichnen. Für Behandlungsabstände ≤ 3 mm wurde auf der Membranoberfläche ein Sauerstoffanteil zwischen 19,7 At.-% und 20,6 At.-% detektiert.

Ein korrelativer Zusammenhang konnte auch zwischen der Energiedosis der DBE-Behandlung als Funktion der Stromstärke und dem Sauerstoffgehalt auf der Membranoberfläche nachgewiesen werden (siehe Tabelle 10). Bei konstantem Behandlungsabstand (hier: 3,0 mm) nimmt der

Sauerstoffanteil mit steigender Stromstärke zu. Die Schwankungsbreite zwischen den Endpunkten fällt mit 19,7 At.-% und 20,7 At.-% Sauerstoff allerdings gering aus. Zwischen der Behandlungsdauer (Bandgeschwindigkeit, Anzahl Coronadurchgänge) und dem Anteil polarer, sauerstoffhaltiger Molekülendgruppen konnte kein funktionaler Zusammenhang festgestellt werden.

Neben der Effizienz der Plasmaaktivierung muss bei der Wahl geeigneter Behandlungsparameter auch die Beschaffenheit des Substrates berücksichtigt werden. Die verwendeten UO-Kompositmembranen sind thermisch und chemisch sensitiv [225]. Eine DBE-Aktivierung mit hoher Energiedosis und geringem Behandlungsabstand kann irreversible Materialschäden hervorrufen, die eine verminderte Filtrationsleistung zur Folge haben.

Abbildung 26 zeigt mehrere punktuelle, z.T. makroskopisch sichtbare Defekte in der Dünnschicht-Kompositmembran, die durch Spannungsdurchschläge bei einem Behandlungsabstand von 2 mm entstanden sind. Gegenüber dem Referenzwert wies die abgebildete Membran einen um mehr als 60% reduzierten Salzurückhalt auf [226]. Um eine Beschädigung der Membranoberfläche zu verhindern, wurde im Folgenden mit einem Behandlungsabstand von 3 mm und einer Stromstärke von 21 mA gearbeitet. Bei einer Bandgeschwindigkeit von 5,5 m/min entspricht dies einer Energiedosis von 0,9 J/cm² (Schätzwert).

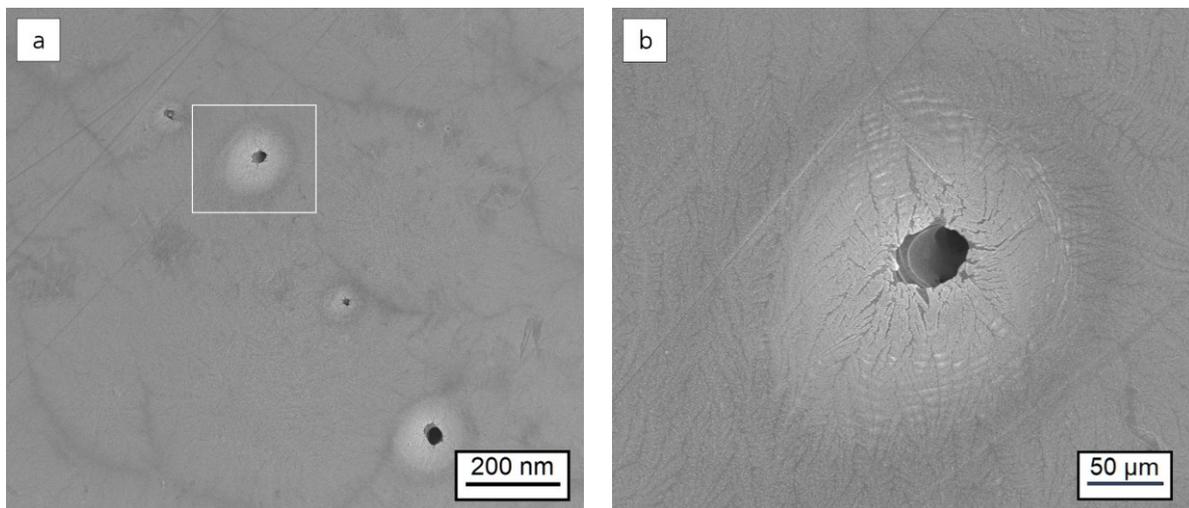


Abbildung 26. REM-Aufnahmen von Materialdefekten in Dünnschicht-Kompositmembranen, die auf Spannungsdurchschläge bei der DBE-Aktivierung zurückzuführen sind. Der in Abb. 26a markierte Bereich ist in Abb. 26b vergrößert dargestellt. Der Durchmesser des Defekts beträgt ca. 190 µm.

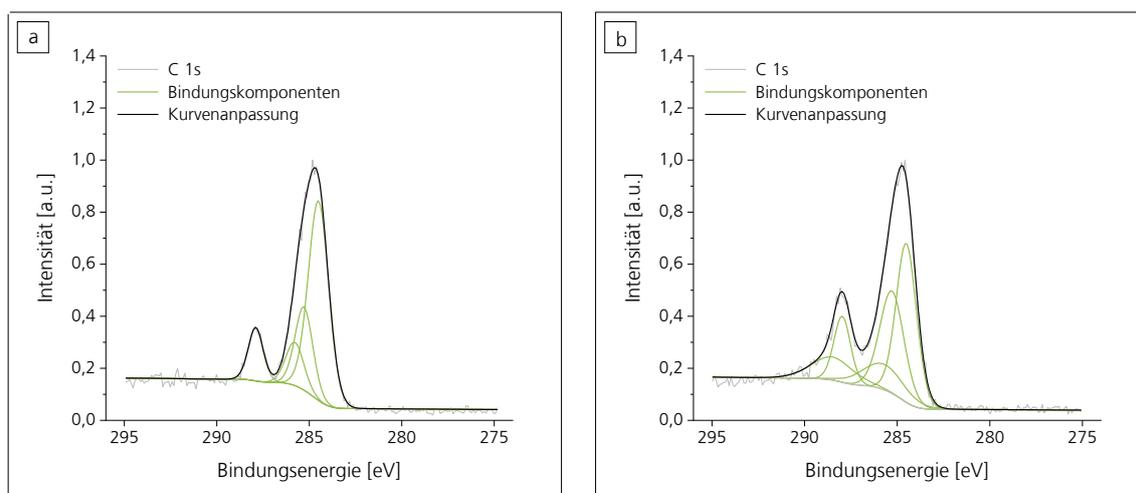


Abbildung 27. C 1s-Spektren von der unmodifizierten (a) und der plasmabehandelten (b) UO-Kompositmembran. Parameter DBE-Behandlung: $I = 21$ mA, $d = 3$ mm, $n = 1$.

| | Flächenanteil [%] | | | | |
|----------------|-------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
| | C=C, C-C | <u>C</u> -C=O | C-O, C-N | C=O | O-C=O |
| | 284,5 | 285,2 ± 0,1 | 285,8 ± 0,1 | 287,8 ± 0,1 | 288,7 ± 0,1 |
| Membran, nativ | 57,1 | 20,8 | 11,0 | 11,0 | 0,0 |
| Membran, DBE | 36,5 | 28,1 | 12,1 | 12,4 | 10,9 |

Tabelle 11. Flächenanteile der in Abbildung 26 dargestellten Komponenten des C 1s-Peaks.

Der Anteil sauerstoffhaltiger Molekülendgruppen beeinflusst die Polarität und Benetzbarkeit der Membranoberfläche. Für die Effizienz der carbodiimidvermittelten GO-Immobilisierung ist indes nicht der Gesamtsauerstoffgehalt (hier: 19,7%), sondern die Carboxylgruppendichte als spezifische Bindungsstelle maßgeblich. Mittels hochauflösender C 1s-Spektroskopie wurden Art und Anteil der funktionellen Gruppen auf der plasmaaktivierten Membran untersucht.

In Abbildung 27 sind zwei C 1s-Spektren von der unmodifizierten (a) und der DBE-aktivierten (b) UO-Kompositmembran exemplarisch dargestellt. Die Peakkomponenten wurden mit Gauß-Lorentz-Funktionen (GL30) angefitet [20, 227]. Tabelle 11 zeigt die Zuordnung der Peakkomponenten zu den entsprechenden funktionellen Gruppen sowie deren Flächenanteile als Maß für die quantitative Oberflächenzusammensetzung.

Auf der unbehandelten UO-Kompositmembran konnten keine Carboxylgruppen nachgewiesen werden. Die ermittelten Bindungskomponenten (C=C, C-C, C-C=O, C-N, C=O) sind Bestandteile

der Struktur von aromatischem Polyamid. Durch die Plasmaaktivierung nimmt der Anteil sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen zu, gleichzeitig verringert sich der Flächenanteil des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs. Bei einer Bindungsenergie von 288,7 eV tritt eine neue Peakkomponente mit einem Flächenanteil von 10,9% auf, die der Carboxylgruppe zugeordnet werden kann.

Die erzeugte Funktionalisierung ist nicht langzeitstabil. Die Weiterverarbeitung der Membranen (z.B. carbodiimidvermittelte GO-Immobilisierung) erfolgte daher unmittelbar im Anschluss an die DBE-Aktivierung.

4.2.3 Schichtcharakterisierung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl nasschemische als auch vakuumbasierte Beschichtungsverfahren zur Abscheidung von CNPs auf UO-Kompositmembranen erprobt, die im Folgenden getrennt betrachtet werden.

Graphenoxid-Immobilisierung mittels Carbodiimid-Kopplung. GO wurde unter Verwendung eines Carbodiimid-Vernetzers (Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid, EDC) kovalent an die Membranoberfläche gebunden. Das zugrunde liegende, in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Syntheseverfahren wurde von Perreault et al. [124] adaptiert. Aufgrund der geringen Schichtdicke und der ähnlichen Elementzusammensetzung gestaltet sich der Nachweis von GO auf Polyamid mit spektroskopischen Verfahren (hier: XPS, FTIR) schwierig. Um die Validität des Ansatzes nachzuweisen und den Einfluss der Stoffmengenkonzentration auf den Reaktionsumsatz zu untersuchen, wurde die Funktionalisierung der UO-Kompositmembran zunächst mit TFPA anstelle von Ethylen-diamin und GO nachvollzogen.

Abbildung 28a zeigt die chemische Struktur von TFPA-modifiziertem Polyamid. Der Reaktionsumsatz kann anhand des Fluoridanteils (F At.-%, XPS) auf der Membranoberfläche abgeschätzt werden. Hierbei gilt zu beachten, dass die Fluoratome einen elektronenziehenden -I-Effekt auf das Molekül ausüben, der eine elektronendefizitäre Aminogruppe zur Folge hat. Da der nukleophile Charakter der Aminogruppe dadurch erheblich beeinträchtigt wird, ist der Reaktionsumsatz nur bedingt mit der GO-Immobilisierung vergleichbar.

In Abbildung 28b ist der gemessene Fluoridanteil auf der Membranoberfläche in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration der Reaktanten dargestellt. Einem Kurvenverlauf mit begrenztem Wachstum folgend nimmt der Fluoridanteil auf der Membranoberfläche mit steigender Konzentration der Reaktanten zu.

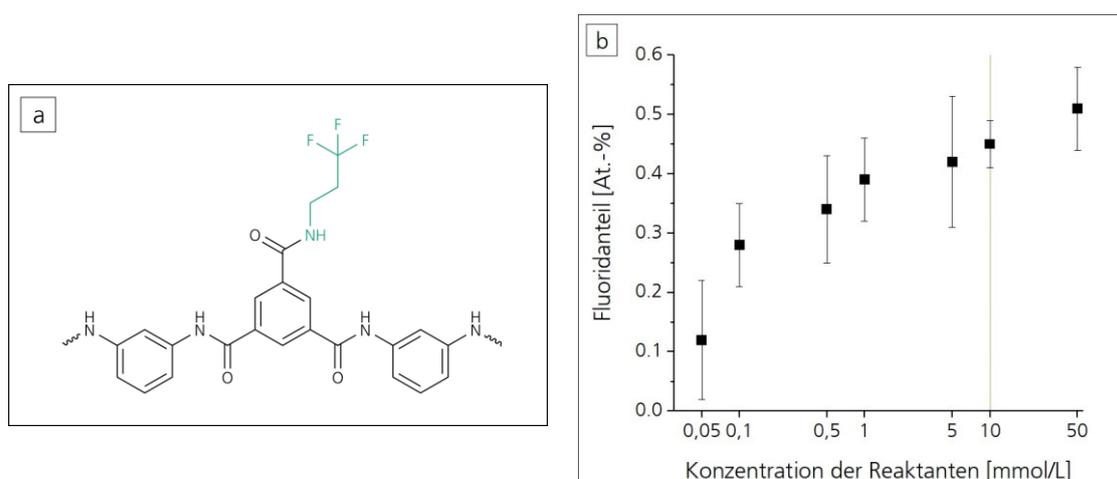


Abbildung 28. Immobilisierung von TFPA mittels carbodiimidvermittelter Kopplung. a) Chemische Struktur von TFPA-modifiziertem Polyamid. b) Auf der Membranoberfläche gemessener Fluoridanteil in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktanten (XPS). Die Ausgangsstoffe EDC, NHS und TFPA wurden jeweils im Verhältnis 1:1,1:1 skaliert. Die grüne Linie ($c = 10$ mmol/L) markiert die nachfolgend verwendete Konzentration (GO-Immobilisierung).

Im betrachteten Konzentrationsbereich (0,05 mmol/L – 50 mmol/L) liegt die Sättigungsgrenze der TFPA-Bindung bei einem Fluoridanteil von ca. 0,5%. Entsprechend der Synthesevorschrift in Abschnitt 3.2.2 wurde die GO-Immobilisierung im Folgenden bei einer EDC- und Ethylendiamin-Konzentration von 10 mmol/L durchgeführt.

Abbildung 29 zeigt REM-Aufnahmen von der GO-funktionalisierten UO-Kompositmembran.

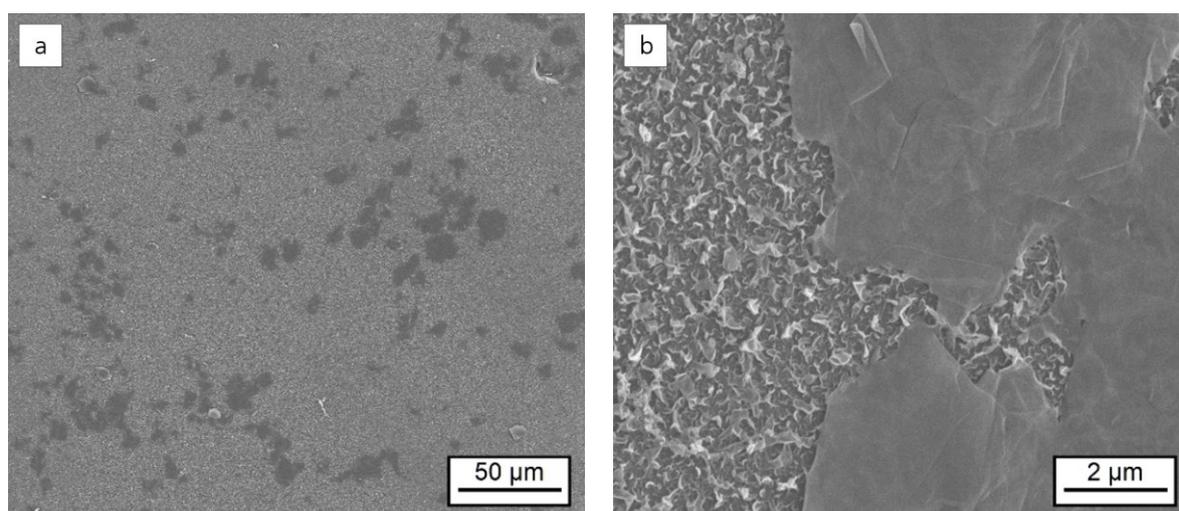


Abbildung 29. REM-Aufnahmen von der GO-funktionalisierten (Sigma Aldrich) UO-Kompositmembran in unterschiedlichen Vergrößerungen.

| | Oberflächenzusammensetzung [At.-%] | | | |
|--------------------|------------------------------------|------------|------------|----------|
| | C | O | N | Sonstige |
| Membran, nativ | 75,2 ± 0,2 | 11,2 ± 0,0 | 10,8 ± 0,1 | 2,8 |
| Membran, GO | 73,5 ± 0,2 | 12,9 ± 0,3 | 9,5 ± 0,2 | 4,1 |
| GO (Sigma Aldrich) | 71,5 ± 3,3 | 26,6 ± 1,7 | 0,5 ± 0,5 | 1,4 |

Tabelle 12. Oberflächenzusammensetzung der GO-beschichteten Membran sowie der Positiv- und Negativkontrolle (native Membran, GO) (XPS). Als Nebenbestandteile < 5% traten S, Cl und Na auf (Sonstige).

Das morphologische Erscheinungsbild der Beschichtung ist inhomogen und lückenhaft. Die GO-Partikel, die einen lateralen Durchmesser von 1 bis 25 nm aufweisen, treten weitgehend isoliert auf. Bei höheren Vergrößerungen (Abb. 29b) sind gestufte Partikelkanten erkennbar, die auf eine mehrlagige Struktur (*few-layer graphene oxide*) schließen lassen.

Tabelle 12 zeigt die Oberflächenzusammensetzung der GO-beschichteten Dünnschicht-Kompositmembran im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen (native Membran, GO). Gegenüber der unbehandelten Dünnschicht-Kompositmembran weist die GO-funktionalisierte Probe einen höheren Sauerstoffanteil sowie einen geringeren Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt auf. Gleichwohl ist eine signifikante Abweichung von der Elementzusammensetzung der Positivkontrolle (GO) festzustellen, die auf einen geringen Bedeckungsgrad schließen lässt und mit der morphologischen Untersuchung im Einklang steht.

Photochemische Graphenoxid-Immobilisierung mittels 4-Azidoanilin. Neben der carbodiimidvermittelten GO-Immobilisierung wurde eine photochemische Kopplungsstrategie unter Verwendung von 4-Azidoanilin-Hydrochlorid erprobt. Das zugrunde liegende Syntheseverfahren wird in Abschnitt 3.2.2 erläutert.

Zur Kontrolle des Syntheseverlaufs wurde die Oberflächenzusammensetzung von GO nach jedem Reaktionsschritt untersucht. In Abbildung 30 sind die Ergebnisse der XPS-Analyse dargestellt. Das unbehandelte Ausgangsprodukt (GO-1, Abb. 30a) weist einen geringen Stickstoffanteil von 0,2 At.-% ± 0,1 At.-% auf. Die Anbindung aminreaktiver NHS-Ester (GO-2, Abb. 30a) führt zu einem Anstieg des Stickstoffgehaltes auf 1,1 At.-% ± 0,0 At.-%. Im zweiten Reaktionsschritt, der Funktionalisierung von GO mit Azidophenylgruppen (GO-3, Abb. 30a), ist eine erneute Zunahme des Stickstoffgehaltes auf 2,8 At.-% ± 0,3 At.-% zu verzeichnen. Der Umsatz des zweiten Reaktionsschrittes kann anhand des Stickstoffanteils auf 64% geschätzt werden.

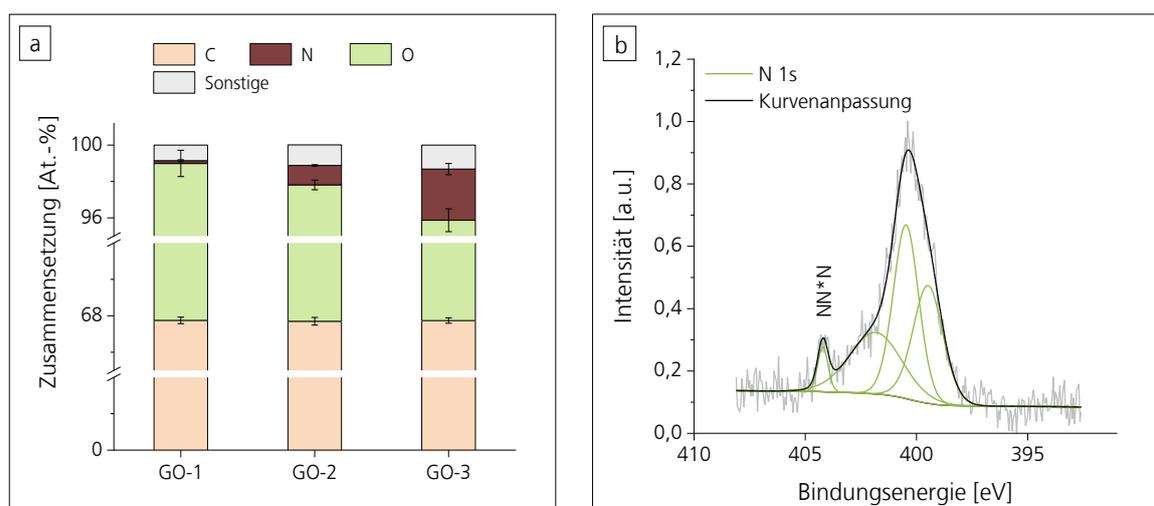


Abbildung 30. Funktionalisierung von GO mit photoreaktiven Azidophenylgruppen. a) Oberflächen-Elementzusammensetzung von GO (XPS); GO-1: GO, synthetisiert nach der *Improved Hummers' Method*, GO-2: mit EDC und NHS modifiziertes GO, GO-3: mit Azidophenyl-Funktionalitäten modifiziertes GO. b) N 1s-Spektrum von GO-3.

Abbildung 30b zeigt ein hochauflösendes XP-Spektrum vom N 1s-Signal des azidfunktionalisierten GOs. Bei einer Bindungsenergie von 404,2 eV kann ein Anstieg der Signalintensität verzeichnet werden, der charakteristisch für das elektronendefizitäre Stickstoffatom der Azidgruppe (NN*N) ist [228].

Die Signale der elektronenreichen, partiell negativ geladenen Stickstoffatome (N*NN) überlagern sich bei Bindungsenergien zwischen 402 eV und 398 eV mit der Amid-Komponente des funktionalisierten GOs [228]. Durch den methodisch immanenten Energieeintrag (Röntgenstrahlung) zersetzen sich die Azidophenylgruppen mit steigender Expositionsdauer [228]. Die Freisetzung von molekularem Stickstoff führt indes zu einer Abnahme des Gesamtstickstoffgehaltes auf der Probenoberfläche. In Abbildung A1 im Anhang sind die N 1s- und C 1s-Spektren von GO, azidfunktionalisiertem GO und Azidoanilin vergleichend dargestellt.

Mittels Spraycoating-Verfahren wurde das photoreaktiv funktionalisierte GO auf der Oberfläche von UO-Kompositmembranen abgeschieden. In Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration der GO-Dispersion konnten hierbei variable Bedeckungsgrade erzielt werden. Abbildung 31 zeigt REM-Aufnahmen von der Oberfläche GO-beschichteter Dünnschicht-Kompositmembranen. Bei einer GO-Konzentration von 60 µg/mL (entspricht ca. 1,7 µg GO auf einer Fläche von 1 cm²) ist die Membranoberfläche mehrheitlich unbedeckt (Abb. 31a). Die GO-Partikel sind statistisch homogen verteilt und bilden vereinzelt Aggregate aus.

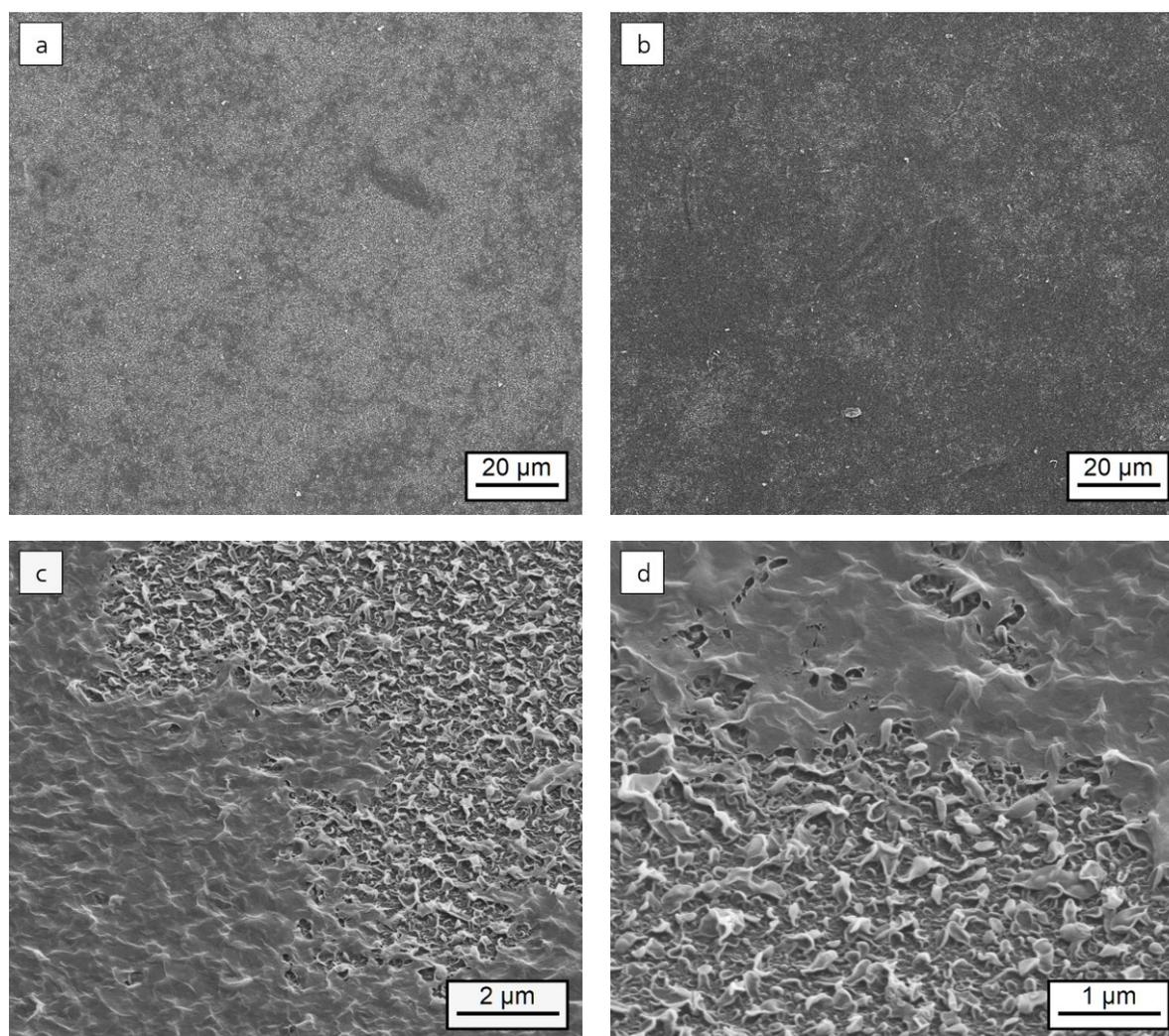


Abbildung 31. REM-Aufnahmen von GO-funktionalisierten UO-Kompositmembranen. a), b): Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von der GO-Konzentration der Beschichtungslösung (a: 60 µg/mL, b: 150 µg/mL); c), d): Ausschnittsvergrößerungen von GO-beschichteten Membranen.

Ein wesentlich höherer Bedeckungsgrad wird bei einer GO-Konzentration von 150 µg/mL (entspricht ca. 4,3 µg/cm²) erzielt (Abb. 31b). Die REM-Aufnahmen in Abbildung 31c und d zeigen Ausschnittsvergrößerungen von GO-beschichteten UO-Kompositmembranen. Die Partikel weisen eine hohe Flexibilität auf und folgen der Oberflächentopografie der Membran.

Abbildung 32 zeigt die Oberflächenzusammensetzung GO-beschichteter Membranen (M-GO1 - M-GO3). Der Bedeckungsgrad wurde über die GO-Konzentration der Beschichtungslösung (c_{GO} = 60 µg/mL – 600 µg/mL) reguliert. Verglichen mit der unbehandelten Dünnschicht-Kompositmembran (M) weist GO einen deutlich höheren Sauerstoffanteil sowie einen geringeren Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt auf.

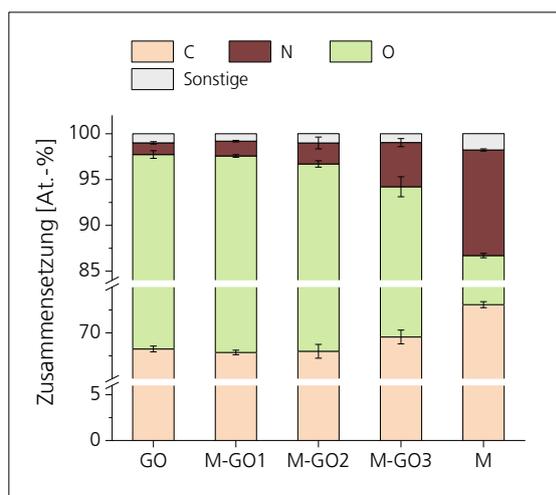


Abbildung 32. Oberflächensammensetzung von GO-beschichteten UO-Kompositmembranen in Abhängigkeit von der Konzentration der Beschichtungslösung (M-GO1: $c_{GO} = 600 \mu\text{g/mL}$, M-GO2: $c_{GO} = 150 \mu\text{g/mL}$, M-GO3: $c_{GO} = 60 \mu\text{g/mL}$) (XPS). Als Bezugsgrößen sind die Zusammensetzung von GO und der unbehandelten Membran (M) angegeben.

| | Verhältnis | |
|-------|------------|------|
| | C/O | C/N |
| GO | 2,3 | 53,7 |
| M-GO1 | 2,3 | 41,9 |
| M-GO2 | 2,4 | 29,7 |
| M-GO3 | 2,8 | 14,4 |
| M | 5,4 | 6,3 |

Tabelle 13. Kohlenstoff-Sauerstoff (C/O)- und Kohlenstoff-Stickstoff (C/N)-Verhältnis von GO-modifizierten Dünnschicht-Kompositmembranen und den Bezugsgrößen (GO, M) entsprechend Abb. 32.

Die Oberflächen-Elementzusammensetzung der GO-beschichteten Membranen nähert sich mit zunehmendem Bedeckungsgrad dem Referenzwert für GO an. Diese Tendenz spiegelt sich insbesondere im Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis wider (Tab. 13). Bei Schichtdicken $>10 \text{ nm}$ (Informationstiefe XPS) entspricht die Oberflächensammensetzung der GO-funktionalisierten Membran dem Referenzwert für GO.

Die Benetzungseigenschaften der Membranoberfläche werden durch die Schichtaufbringung nur geringfügig beeinflusst.

| | Kontaktwinkel θ [°] | Kontaktwinkel θ [°] | Oberflächen- energie γ [mN/m] | Oberflächen- energie γ_p [mN/m] | Oberflächenenergie γ_d [mN/m] |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|--|--|---|
| | Diiodomethan | Wasser | | polar | dispersiv |
| nativ | $17,8 \pm 3,3$ | $35,9 \pm 3,0$ | $70,3 \pm 2,4$ | $21,9 \pm 1,5$ | $48,4 \pm 0,9$ |
| GO | $25,7 \pm 1,3$ | $34,8 \pm 2,6$ | $69,5 \pm 1,8$ | $23,6 \pm 1,3$ | $45,9 \pm 0,5$ |

Tabelle 14. Kontaktwinkel und Oberflächenenergie von nativen und GO-beschichteten UO-Kompositmembranen.

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung dargestellt. Nach der GO-Immobilisierung ist eine leichte Zunahme des Diiodomethan-Kontaktwinkels sowie des polaren Anteils der Oberflächenenergie zu verzeichnen. Der Wasser-Kontaktwinkel bleibt hingegen nahezu unverändert.

Graphen-Abscheidung mittels thermischer Kohlenstoffsublimation. Als Alternative zu nasschemischen Beschichtungsverfahren wurde die Graphen-Abscheidung mittels thermischer Kohlenstoffsublimation erprobt. Hierfür wurde eine Effusivquelle vom Typ SUKO-A 40 (Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH) verwendet. Gemäß den Herstellerangaben [193] kann unter Standardbetriebsbedingungen ($T = 2200\text{ °C}$) eine Abscheidungsrate von $2,0\text{ Å/min}$ erzielt werden. Um die Abscheidungsrate experimentell zu validieren, wurden Kohlenstoff-Dünnschichten auf Siliziumsubstraten abgeschieden. Die Beschichtungsdauer wurde zwischen 30 min und 8 h variiert. Mittels XPS wurde anschließend die Oberflächen-Elementzusammensetzung der Siliziumsubstrate bestimmt.

Wie aus Tabelle 15 hervorgeht, lässt sich die Abscheidung von Kohlenstoff durch einen Anstieg des Kohlenstoff-Silizium-Verhältnisses nachweisen. Die Oberfläche des unbeschichteten, passivierten Siliziumträgers enthält 49,8 At.-% Silizium und 8,2 At.-% Kohlenstoff, was einem Kohlenstoff-Silizium-Verhältnis von 0,2 entspricht. Als weitere Haupt- und Nebenbestandteile konnten Sauerstoff, Phosphor, Bor und Stickstoff nachgewiesen werden. Bei einer Beschichtungsdauer von 1 h ist eine Zunahme des Kohlenstoffanteils auf 39,5 At.-% zu verzeichnen. Eine darüber hinausgehende, mehrstündige Kohlenstoffabscheidung führt lediglich zu einem moderaten Anstieg des Kohlenstoff-Silizium-Verhältnisses. Auch nach einer Beschichtungsdauer von 8 h kann ein Siliziumanteil von 24,2 At.-% auf der Probenoberfläche bestimmt werden.

Um die Materialzusammensetzung der Proben tiefenaufgelöst untersuchen zu können, wurde eine schrittweise Argon-Ionenstrahlätzung durchgeführt. Abbildung 34 zeigt ein Tiefenprofil von der Oberflächen-Elementzusammensetzung des kohlenstoffbeschichteten Siliziumsubstrates (Beschichtungsdauer: 8 h).

Nach einer Sputterdauer von 75 s wird mit 8,3 At.-% Kohlenstoff der Referenzwert des Siliziumsubstrates erreicht. Die Abtragungsrate der Ionenstrahlätzung wurde an Tantalpentoxid-Schichten mit definierter Schichtdicke bestimmt und beträgt ca. $1,5\text{ nm/min}$ bei einer Rastergröße von $2 * 2\text{ mm}^2$ und einem Ionenstrom von 140 mA (Energie: 0,5 keV). Bei einer Schichtdicke von 2 nm liegt die experimentell ermittelte Abscheidungsrate der Effusivquelle somit lediglich bei $0,04\text{ Å/min}$.

Zudem wurde festgestellt, dass die Kohlenstoffsublimation mit einer erheblichen thermischen Beanspruchung des Substrates einhergeht. Die Temperatur an der Probenoberfläche wurde mit Temperaturmessstreifen (Testoterm, Testo) abgeschätzt und beträgt bei einer einstündigen Betriebsdauer ca. 120 °C. Den Herstellerangaben entsprechend dürfen die verwendeten UO-Kompositmembranen nur in einem Temperaturbereich bis 50 °C eingesetzt werden [177].

Morphologische Untersuchungen an Membranquerschnitten zeigen, dass die PSU-Schicht bei Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C strukturellen Veränderungen unterliegt, die sich nachteilig auf die Filtrationsleistung auswirken können. Auf Grund der geringen Abscheidungsrate und der thermischen Sensitivität des Substrates wurde die Kohlenstoffsublimation für Membrananwendungen nicht weiterverfolgt.

| | Oberflächenzusammensetzung [At.-%] | | | C/Si |
|-------------|------------------------------------|------------|------------|------|
| | C | Si | Sonstige | |
| Si-Substrat | 8,2 ± 0,9 | 49,8 ± 0,3 | 42,0 ± 0,6 | 0,2 |
| 1 h | 39,5 ± 2,1 | 31,6 ± 1,3 | 28,9 ± 0,9 | 1,3 |
| 8 h | 48,4 ± 1,3 | 24,2 ± 1,7 | 27,5 ± 1,5 | 2,0 |

Tabelle 15. Oberflächenzusammensetzung von Siliziumsubstraten. Als weitere Haupt- und Nebenbestandteile konnten O, N, B und P nachgewiesen werden (Sonstige).

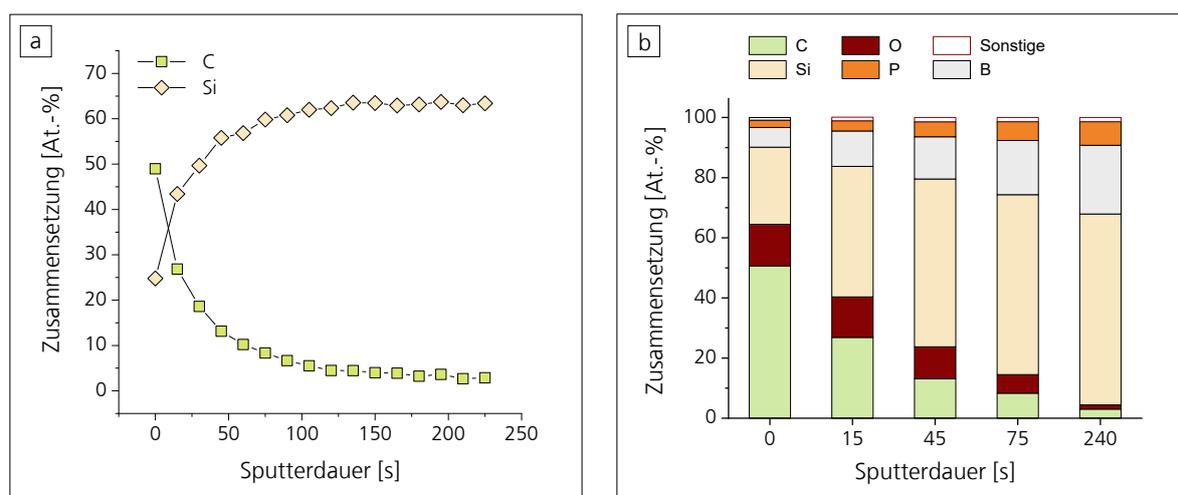


Abbildung 34. Tiefenprofil der Oberflächen-Elementzusammensetzung von einer Kohlenstoffdünnschicht auf Si-Substrat (XPS; Beschichtungsdauer: 8 h). a) C- und Si-Anteil auf der Substratoberfläche in Abhängigkeit von der Sputterdauer. b) Oberflächen-Elementzusammensetzung für ausgewählte Sputterzeiten.

4.2.1 Schichtstabilität und Filtrationsleistung

Durch die azidvermittelte GO-Immobilisierung konnten stabile Beschichtungen mit variablem Bedeckungsgrad auf der Oberfläche von UO-Kompositmembranen abgeschieden werden. Um die Stabilität der GO-Beschichtungen zu untersuchen, wurde die morphologische und chemische Oberflächenbeschaffenheit der Proben vor und nach mehrstündiger Scherbeanspruchung in der Coupontestanlage untersucht. Hierbei konnte weder eine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung noch eine Verringerung des Bedeckungsgrades festgestellt werden.

Im Vergleich zur unbehandelten Referenzmembran wiesen die GO-beschichteten Proben eine verminderte Durchlässigkeit auf. Abbildung 35 zeigt den auf den Chargen-Referenzwert normierten Durchfluss und Salzzückhalt von modifizierten UO-Kompositmembranen. Wie aus dem Diagramm in Abbildung 35a hervorgeht, liegt die Durchlässigkeit GO-beschichteter Membranen 21% unter dem Referenzwert.

Weder die Trocknung der vorbehandelten Membranen (PBS) noch die UV-Exposition (UV) führten hierbei ohne Schichtabscheidung zu einer verminderten Permeabilität. Eine Erhöhung der GO-Konzentration auf der Membranoberfläche hat indes eine weitere Verminderung des Permeatdurchsatzes zur Folge. Der Salzzückhalt (Abb. 35b) der GO-modifizierten Membranen liegt mit 99,1 %-Ref. geringfügig unter dem Bezugswert.

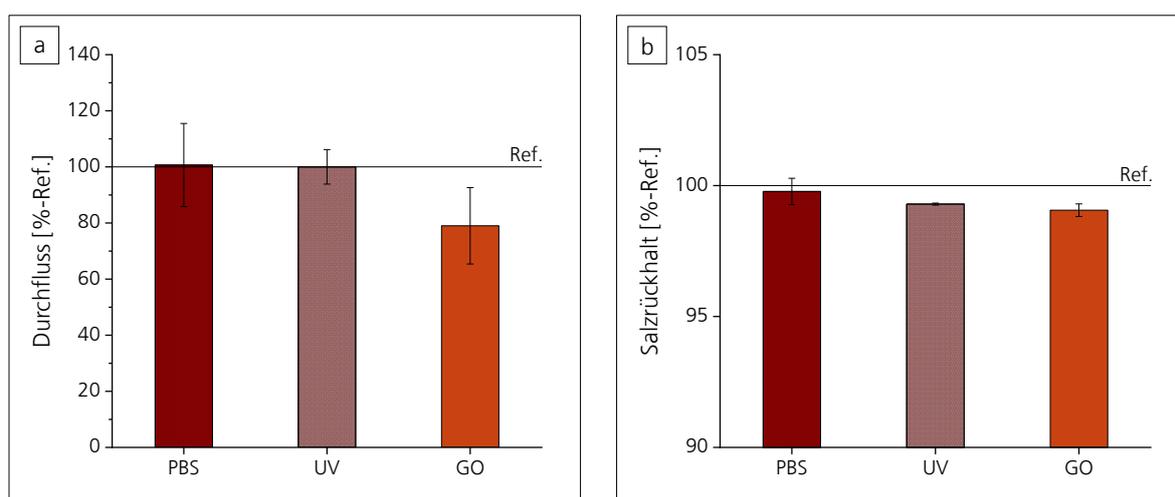


Abbildung 35. Durchfluss (a) und Salzzückhalt (b) von UO-Kompositmembranen, normiert auf den Chargen-Referenzwert (unbeschichtete Membranen). PBS: in PBS immersierte und anschließend getrocknete Membranen; UV: getrocknete Membranen nach UV-Exposition (254 nm, 180 s); GO: mit GO (ca. 1,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) beschichtete Membranen nach UV-Exposition (254 nm, 180 s). Referenz: $J_i = 1,16 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d} \pm 0,08 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$, $R_s = 99,73\% \pm 0,26\%$.

4.2.2 Mikrobiologische Untersuchung

Die bakterizide Wirkung von GO wurde sowohl im frei dispergierten als auch im oberflächengebundenen Zustand untersucht. Zu diesem Zweck wurden quantitative Suspensionsversuche mit dem gramnegativen Bakterium *P. protegens* durchgeführt. Eine detaillierte Darstellung des Versuchsaufbaus und der Messbedingungen kann Abschnitt 3.4 entnommen werden.

Die antimikrobielle Aktivität der Nanopartikeldispersionen wurde in Abhängigkeit von der GO-Konzentration untersucht und nach der Miles-Misra-Methode quantifiziert. Abbildung 36 zeigt die auf die Bezugsgröße normierte, relative Anzahl der KBE in wässrigen Suspensionskulturen. Als Negativkontrolle (Referenz, $c_{GO} = 0 \mu\text{g/mL}$) wurde eine wirkstofffreie Bakteriensuspension mit entsprechender Einsaatdichte getestet.

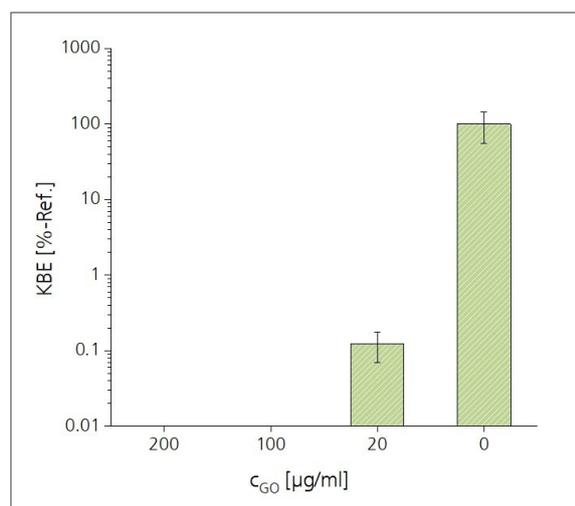


Abbildung 36. Anzahl der KBE von *P. protegens* in GO-Dispersionen unterschiedlicher Konzentration, normiert auf den Referenzwert ($c_{GO} = 0$).

| c_{GO} [$\mu\text{g/mL}$] | $-\text{Log}_{10}(\text{KBE}/\text{KBE}_0)$ |
|-------------------------------|---|
| 200 | > 5,5 |
| 100 | > 5,5 |
| 20 | $4,9 \pm 0,2$ |

Tabelle 15. Logarithmischer Reduktionsfaktor von GO-Dispersionen in Abhängigkeit von der GO-Konzentration.

| | GO-Konzentration | | |
|-----------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | 200 $\mu\text{g/mL}$ | 100 $\mu\text{g/mL}$ | 20 $\mu\text{g/mL}$ |
| c [EU/mL] | $0,215 \pm 0,091$ | $0,184 \pm 0,047$ | $0,089 \pm 0,071$ |

Tabelle 16. Photometrisch bestimmte Endotoxinkonzentration in GO-haltigen Suspensionskulturen des gramnegativen Bakteriums *P. protegens* (nach [229])

Bei GO-Konzentrationen $\geq 100 \mu\text{g/mL}$ wurde eine vollständige Unterdrückung des Bakterienwachstums verzeichnet. Bezogen auf den Referenzwert wird somit ein logarithmischer Reduktionsfaktor $> 5,5$ erzielt (siehe Tabelle 15).

Eine geringe Lebendzellzahl ($0,12 \text{ \% -Ref.} \pm 0,05 \text{ \% -Ref.}$) konnte hingegen bei einer GO-Konzentration von $20 \mu\text{g/mL}$ nachgewiesen werden. Der logarithmische Reduktionsfaktor beträgt in diesem Fall $4,9 \pm 0,2$. Die minimale bakterizide Konzentration von GO, die dem Wirkstoffgehalt entspricht, bei dem 99,9% der Erreger abgetötet werden [230], liegt somit zwischen $20 \mu\text{g/mL}$ und $100 \mu\text{g/mL}$.

Als komplementäres Prüfverfahren wurde der Endotoxingehalt in GO-haltigen Suspensionskulturen bestimmt. Als Bestandteil der äußeren Zellmembran werden die Lipopolysaccharide beim Absterben der Bakterienzelle freigesetzt. In Tabelle 16 ist die photometrisch bestimmte Endotoxinkonzentration in Abhängigkeit vom GO-Gehalt der Prüflösung dargestellt. Grundsätzlich ist mit steigender GO-Konzentration eine Zunahme des Endotoxingehaltes zu verzeichnen, die in quantitativem Zusammenhang zur antimikrobiell induzierten Reduktion der Lebendkeimzahl steht [229]. Hierbei gilt allerdings zu beachten, dass die ermittelten Werte auf Grund der hohen Streubreite statistisch nicht signifikant sind.

Mittels bildgebender Verfahren (Fluoreszenzmikroskopie, REM) wurden zudem die Bewuchseigenschaften GO-beschichteter UO-Kompositmembranen untersucht. Abbildung 37 zeigt fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von *P. protegens* auf nativen und GO-beschichteten Membranen. Zur Unterscheidung von vitalen und non-vitalen Bakterienzellen wurde eine Differentialfärbung mit Syto 9 (Fluoreszenzmissionsmaximum bei 503 nm ; grün) und Propidiumiodid (Fluoreszenzmissionsmaximum bei 617 nm ; rot) durchgeführt. Während Syto 9 die intakte prokaryotische Zellmembran durchdringen kann, reichert sich Propidiumiodid ausschließlich in toten Zellen mit perforierter Membran an. Vitale Mikroorganismen erscheinen daher grün; non-vitale rot.

Sowohl auf der unbeschichteten (Abb. 37a, c) als auch auf der GO-modifizierten (Abb. 37b, d) Membranoberfläche sind dichte bakterieller Beläge erkennbar. Während die native Membran ähnliche Anteile an vitalen und non-vitalen Bakterienzellen aufweist, überwiegen auf der GO-beschichteten Membran die non-vitalen Zellen. Nur vereinzelt können vitale Bakterienzellen nachgewiesen werden. Im Überstand der GO-beschichteten UO-Kompositmembranen konnte nach der Miles-Misra-Methode eine Lebendzellzahl von $98,4\% \pm 36,0\%$ des Referenzwertes (unbeschichtete Membran) bestimmt werden.

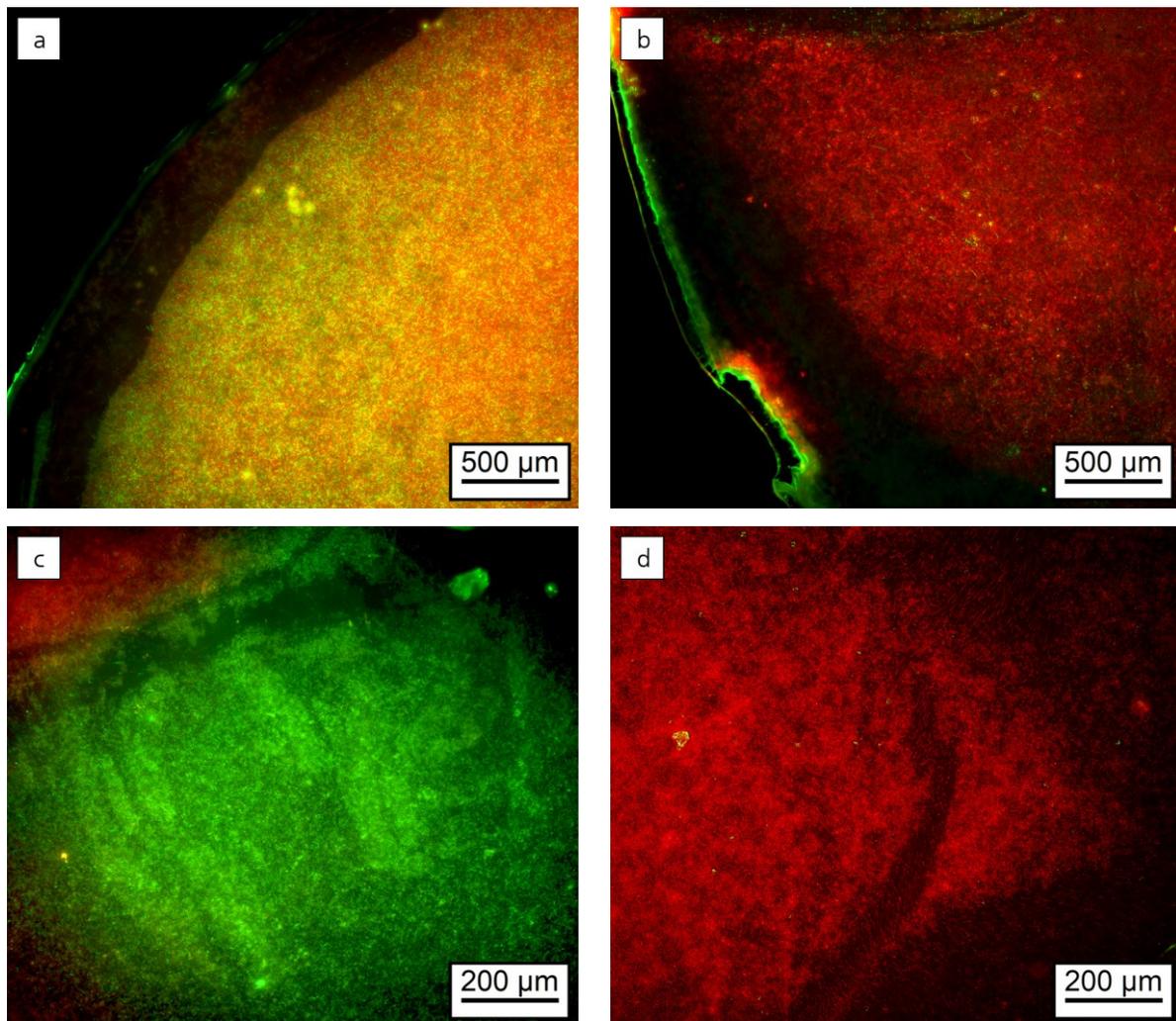


Abbildung 37. Fluoreszenzaufnahmen von *P. protegens* auf nativen (a, c) und GO-beschichteten (b, d; ca. $1,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) UO-Kompositmembranen nach Differentialfärbung mit Syto 9 (Lebendfärbung, grün) und Propidiumiodid (Totfärbung, rot). Kultivierungsdauer: 16 h.

Eine Reduktion des Bakterienwachstums ist somit zwar auf der Membranoberfläche, nicht aber in der umgebenden Suspensionskultur zu beobachten. Abbildung 38 zeigt REM-Aufnahmen von besiedelten Membranoberflächen nach einer Kultivierungsdauer von 16 h bis 22 h. Im direkten Kontakt mit den GO-Nanopartikeln weist der Großteil der Mikroorganismen eine kompromittierte Zellintegrität auf; die Zellen erscheinen abgeflacht und sind durch eine raue, unförmige Oberflächenbeschaffenheit gekennzeichnet.

Da vereinzelt intakte Bakterienzellen auftreten (Pfeil in Abbildung 38b), können Präparationsartefakte (z.B. im Rahmen der Lyophilisation) weitgehend ausgeschlossen werden. Mit zunehmender Kultivierungsdauer steigt die Zelldichte auf der Membranoberfläche rapide an.

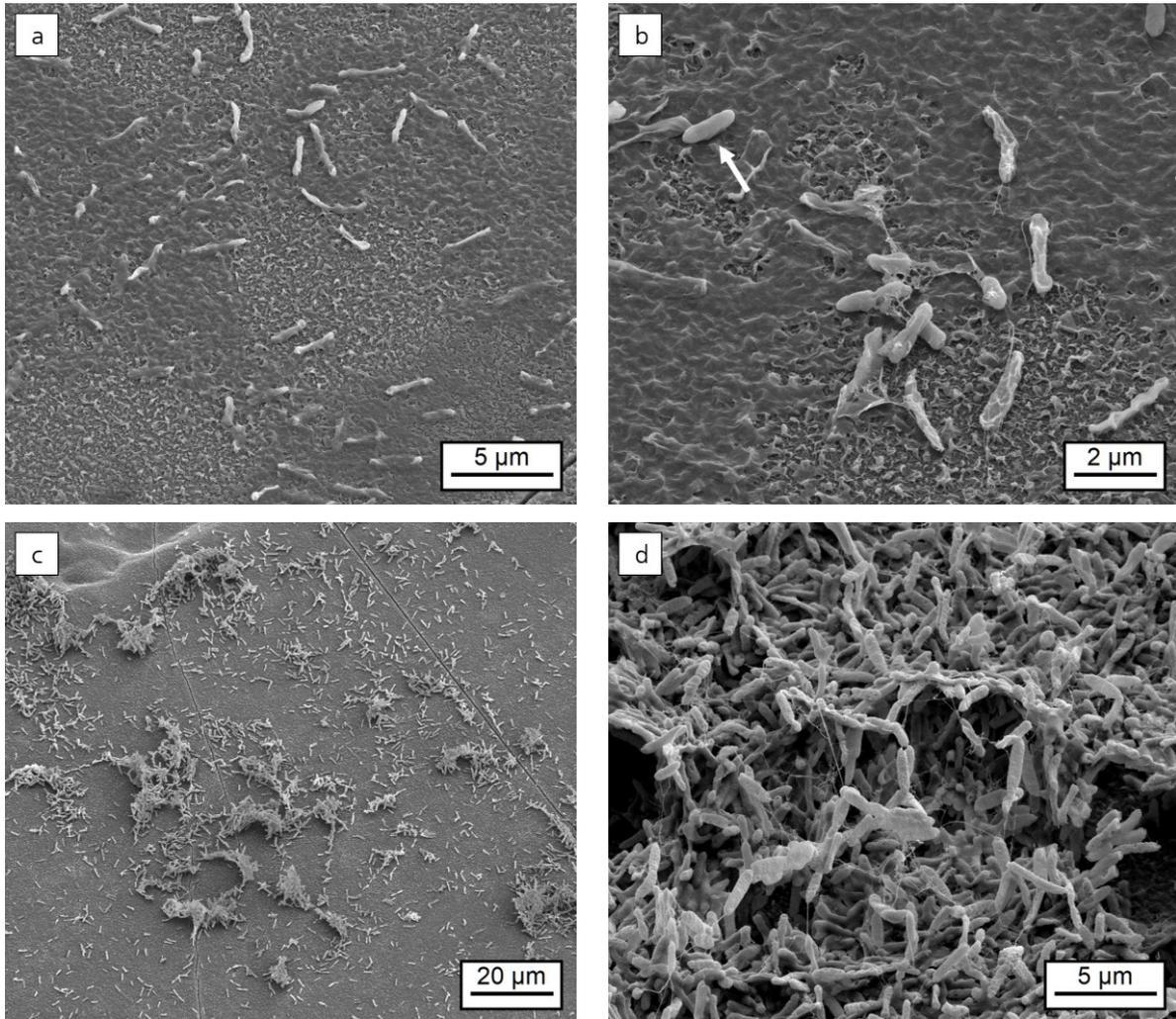


Abbildung 38. REM-Aufnahmen von *P. Protegens* auf der Oberfläche GO-beschichteter UO-Kompositmembranen. Kultivierungsdauer: a), b): 16 h, c) 20 h, d) 22 h.

In Abbildung 38c ist die Ausbildung erster Mikrokolonien erkennbar. Nach einer Kultivierungsdauer von 22 h (Abb. 38 d) liegt ein reifer Biofilm mit dreidimensionalen Wachstumsstrukturen auf der GO-beschichteten Membranoberfläche vor. Das morphologische Erscheinungsbild der Bakterien wirkt im oberflächennahen Bereich des Biofilms intakt; eine Beeinträchtigung der Zellintegrität ist nicht erkennbar. Die vereinzelt zwischen den Mikroorganismen auftretenden, faserigen Strukturen, sind charakteristisch für die Freisetzung extrazellulärer polymerer Substanzen.

4.3 Biofunktionelle Beschichtungen auf Basis metallischer Nanopartikel

Neben der zuvor beschriebenen kontaktaktiven Oberflächenfunktionalisierung wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit antimikrobielle Beschichtungen auf Basis von Silber-, Kupfer- und Gold-Nanopartikeln für Membrananwendungen erprobt.

Gegenstand des nachfolgenden Kapitels 4.3.1 ist die chemisch-morphologische Charakterisierung von MNP-Beschichtungen. Die anwendungsnahe Funktionsprüfung modifizierter UO-Kompositmembranen steht in den Abschnitten 4.3.2 (Schichtstabilität und Filtrationsleistung) und 4.3.3 (Bewuchseigenschaften) im Vordergrund.

4.3.1 Schichtcharakterisierung

Mittels plasmaunterstütztem Magnetron-Sputtern wurden Silber-, Kupfer- und Goldnanopartikel reproduzierbar auf der Oberfläche von UO-Kompositmembranen abgeschieden.

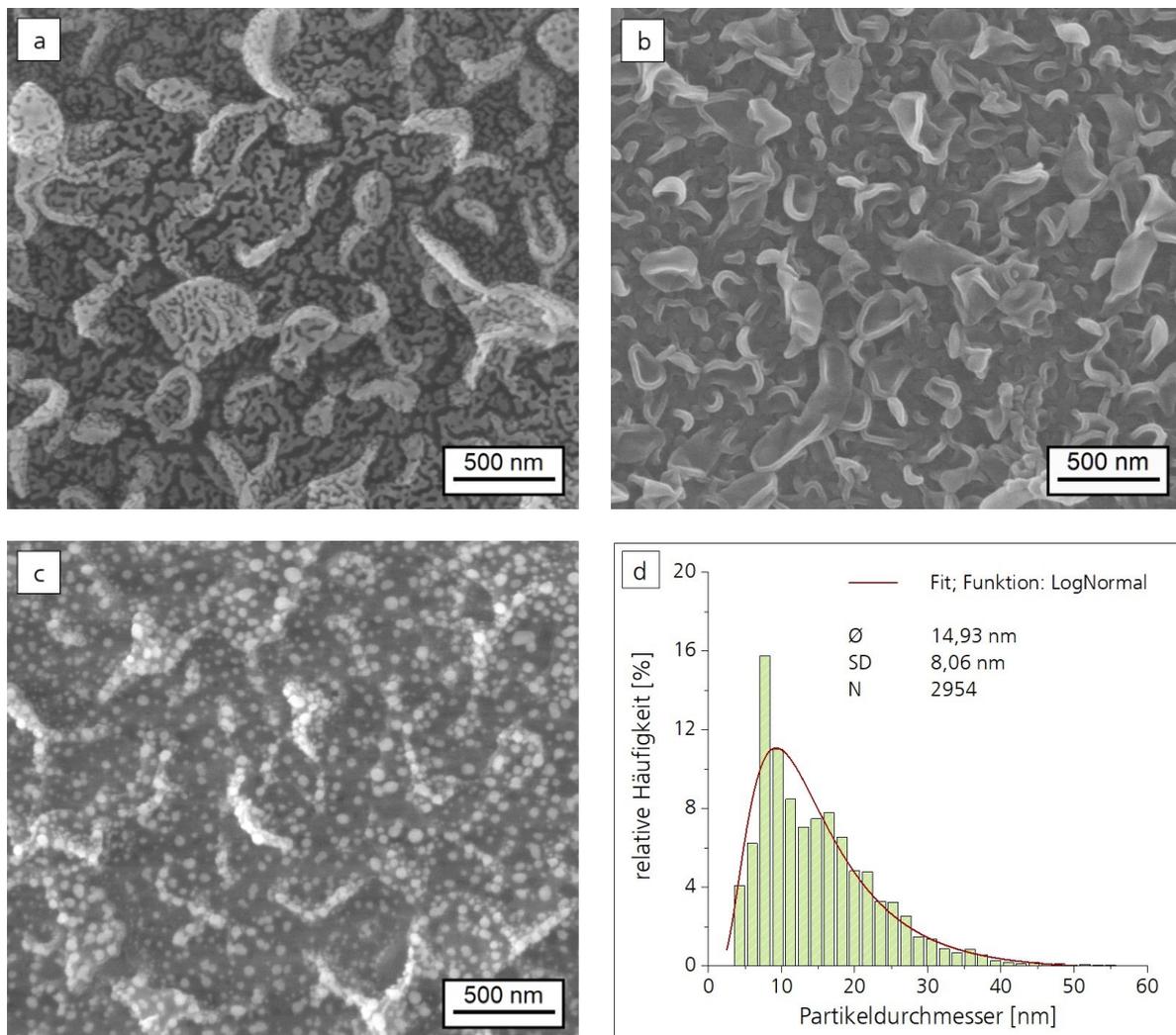


Abbildung 39. Morphologische Untersuchung MNP-beschichteter UO-Kompositmembranen. a) - c) REM-Aufnahmen von der Membranoberfläche (Beschichtung: a) Au, 15 s, 200 W, b) Cu, 15 s, 200 W c) Ag, 15 s, 200 W), d) Histogramm der Partikelgrößenverteilung von Silbernanopartikeln auf UO-Kompositmembranen (15 s, 200 W).

Durch die Variation der Sputterparameter konnten die Nanopartikeldichte und die Schichtmorphologie hierbei gezielt eingestellt werden. Abbildung 39 zeigt REM-Aufnahmen von der Oberfläche MNP-beschichteter UO-Kompositmembranen. Bei einer Gesamtbeschichtungsdauer von 15 s bilden die Goldnanopartikel (Abb. 39a) eine kohärente, obgleich nicht vollständig geschlossene Schicht aus. Durch die hohe Partikeldichte entstehen zusammenhängende Cluster, die als Nanostrukturen nahe der Perkolationschwelle beschrieben werden können.

Unter identischen Beschichtungsbedingungen tritt Silber (Abb. 39b) in Form diskreter, runder Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von $14,9 \text{ nm} \pm 8,1 \text{ nm}$ auf. Die Partikelgrößenverteilung wurde mit Hilfe der Bildanalyse-Software cellF (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH) bestimmt und ist in Abbildung 39d dargestellt. Die Messwerte können durch eine rechtsschiefe logarithmische Normalverteilung beschrieben werden.

Der morphologisch ermittelte Bedeckungsgrad beträgt 39% für Gold und 28% für Silber. Im Gegensatz zu Silber und Gold bildet Kupfer (Abb. 39c) keine diskreten Nanostrukturen aus. Das morphologische Erscheinungsbild gleicht dem der nativen, unbeschichteten Membran. EDX-Mappings von der Probenoberfläche zeigen eine homogene Kupferverteilung mit einem Stoffmengenanteil von 0,29 At.-%. Analog zur morphologischen Untersuchung wurden für silber- und goldbeschichtete Membranen deutlich höhere Metallgehalte (0,47 At.-% Ag bzw. 0,49 At.-% Au) auf der Polymeroberfläche bestimmt.

Die Zusammensetzung der MNP-beschichteten UO-Kompositmembranen wurde mittels XPS analysiert. Abbildung 40a zeigt den ermittelten Metallgehalt auf der Membranoberfläche in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer. Bei einer Gesamtbeschichtungsdauer von 15 s beträgt der Stoffmengenanteil von Gold $34,5 \text{ At.-%} \pm 4,5 \text{ At.-%}$. Unter identischen Beschichtungsbedingungen ist mit $27,9 \text{ At.-%} \pm 1,0 \text{ At.-%}$ bzw. $21,3 \text{ At.-%} \pm 1,1 \text{ At.-%}$ ein deutlich geringerer Kupfer- und Silbergehalt auf der Membranoberfläche zu verzeichnen. Wie aus der Abbildung hervorgeht, steigt der Metallgehalt auf der Membranoberfläche mit zunehmender Beschichtungsdauer an und folgt dabei einem Modell begrenzten Wachstums mit abflachendem Kurvenverlauf. Die Ausbildung einer deckenden MNP-Beschichtung konnte in dem untersuchten Messbereich nicht beobachtet werden.

Abbildung 40b zeigt exemplarisch die XP-Spektren zweier kupferbeschichteter Dünnschicht-Kompositmembranen. Bei einer Gesamtbeschichtungsdauer von 5 s enthält die Membranoberfläche $56,5 \text{ At.-%} \pm 1,1 \text{ At.-%}$ Kohlenstoff, $20,6 \text{ At.-%} \pm 1,3 \text{ At.-%}$ Sauerstoff, $6,2 \text{ At.-%} \pm 1,3 \text{ At.-%}$ Stickstoff sowie $13,3 \text{ At.-%} \pm 0,9 \text{ At.-%}$ Kupfer.

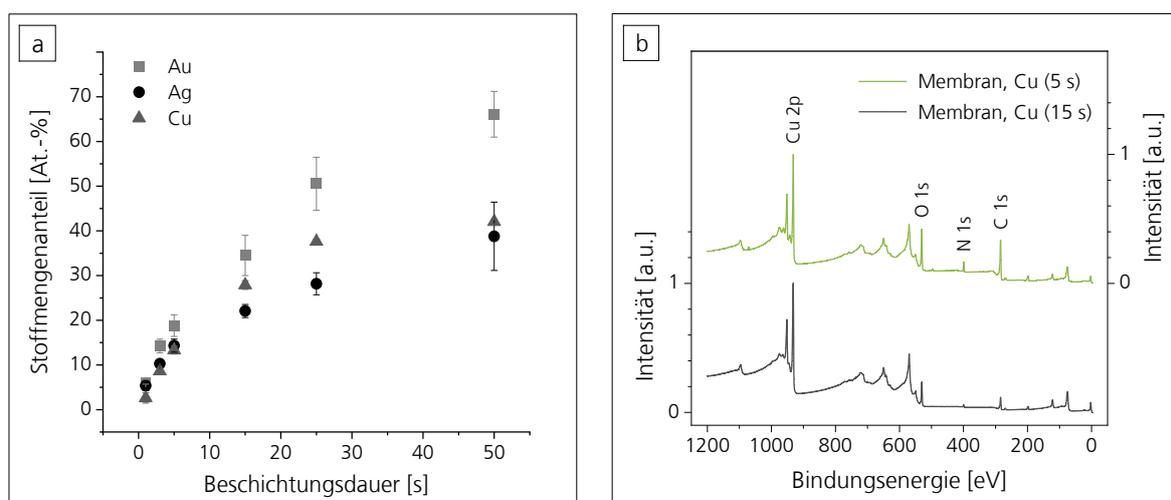


Abbildung 40. Oberflächen-Elementzusammensetzung von MNP-beschichteten UO-Komposit-membranen (XPS). a) Gold-, Silber- und Kupfergehalt auf der Membranoberfläche in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer. b) XP-Spektren von kupferbeschichteten UO-Kompositmembranen ($P = 200 \text{ W}$, $t = 5 \text{ s} / 15 \text{ s}$).

| | Oberflächenzusammensetzung [At.-%] | | | |
|-----------|------------------------------------|----------------|----------------|------|
| | Cu | O | C | O/C |
| Nativ | - | $11,2 \pm 0,0$ | $75,2 \pm 0,2$ | 0,15 |
| Cu (5 s) | $13,3 \pm 0,9$ | $20,6 \pm 1,3$ | $56,5 \pm 1,1$ | 0,36 |
| Cu (15 s) | $27,9 \pm 1,0$ | $25,6 \pm 1,4$ | $39,2 \pm 1,3$ | 0,65 |
| Cu (25 s) | $37,9 \pm 0,6$ | $26,4 \pm 1,0$ | $30,7 \pm 1,1$ | 0,86 |

Tabelle 17. Oberflächenzusammensetzung und O/C-Verhältnis von kupferbeschichteten UO-Kompositmembranen (XPS).

Als Nebenbestandteile $< 5 \text{ At.-%}$ treten Schwefel, Natrium und Chlor auf. Kupfer weist charakteristische Peaks bei Bindungsenergien von 1096 eV (Cu 2s), $952,3 \text{ eV}$ (Cu $2p_{1/2}$), $932,7 \text{ eV}$ (Cu $2p_{3/2}$), 120 eV (Cu 3s) und 74 eV (Cu 3p) auf [231]. Zur Quantifizierung wurde der Cu $2p_{3/2}$ -Peak herangezogen.

Wie aus Abbildung 40b ersichtlich wird, führt der hohe Wirkungsquerschnitt von Kupfer (R.S.F. Cu $2p_{3/2}$: 5,321) zu scharfen, intensitätsstarken Peaks mit einem hohen Flächenanteil. Mit steigender Beschichtungsdauer ist eine Zunahme des Kupfer- und Sauerstoffanteils sowie des O/C-Verhältnisses zu verzeichnen (siehe Tab. 17). Bei einer Gesamtbeschichtungsdauer von 15 s (Abb. 40b, Tab. 16) beträgt der Kupferanteil auf der Membranoberfläche $37,9 \text{ At.-%} \pm 0,6 \text{ At.-%}$. Das

O/C-Verhältnis liegt mit 0,86 deutlich über dem Referenzwert der unbeschichteten Membran (0,15).

Durch Kontaktwinkelmessungen wurden die Benetzungseigenschaften der MNP-beschichteten UO-Kompositmembranen untersucht und in Relation zur Bezugsgröße (unbeschichtete Referenzmembran) bewertet. In Tabelle 18 sind die Mittelwerte der Kontaktwinkelmessungen ($N > 10$) und die daraus abgeleiteten Oberflächenenergien, differenziert nach dispersiven und polaren Anteilen, aufgeführt.

Die native Polyaramidschicht weist hydrophile Benetzungseigenschaften auf. Für Wasser und Diiodomethan wurde ein mittlerer Kontaktwinkel von $35,9^\circ \pm 3,0^\circ$ bzw. $17,8^\circ \pm 3,3^\circ$ bestimmt. Nach der Young'schen Gleichung (siehe Abschnitt 3.3.7) kann aus der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_l und dem gemessenen Kontaktwinkel θ eine Oberflächenenergie γ von $70,3 \text{ mN/m}$ ermittelt werden, die sich aus einem polaren Anteil γ_p von $21,9 \text{ mN/m} \pm 1,5 \text{ mN/m}$ und einem dispersiven Anteil γ_d von $48,4 \text{ mN/m} \pm 0,9 \text{ mN/m}$ zusammensetzt. Die Benetzungseigenschaften der Membran können durch die Aufbringung von MNP-Beschichtungen weiter verbessert werden.

| | Kontaktwinkel θ [°] | Kontaktwinkel θ [°] | Oberflächen- energie γ [mN/m] | Oberflächen- energie γ_p [mN/m] | Oberflächen- energie γ_d [mN/m] |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|--|--|--|
| | Diiodomethan | Wasser | | polar | dispersiv |
| Referenz | $17,8 \pm 3,3$ | $35,9 \pm 3,0$ | $70,3 \pm 2,4$ | $21,9 \pm 1,5$ | $48,4 \pm 0,9$ |
| Au | $13,8 \pm 2,9$ | $23,9 \pm 2,2$ | $76,0 \pm 1,5$ | $49,3 \pm 0,6$ | $26,7 \pm 0,9$ |
| Cu | $12,9 \pm 1,3$ | $14,1 \pm 2,1$ | $79,1 \pm 0,8$ | $49,5 \pm 0,3$ | $29,6 \pm 0,5$ |
| Ag | $15,2 \pm 2,4$ | $20,9 \pm 1,8$ | $76,9 \pm 1,2$ | $49,0 \pm 0,6$ | $27,9 \pm 0,7$ |

Tabelle 18. Kontaktwinkel und Oberflächenenergie von nativen und MNP-beschichteten UO-Kompositmembranen.

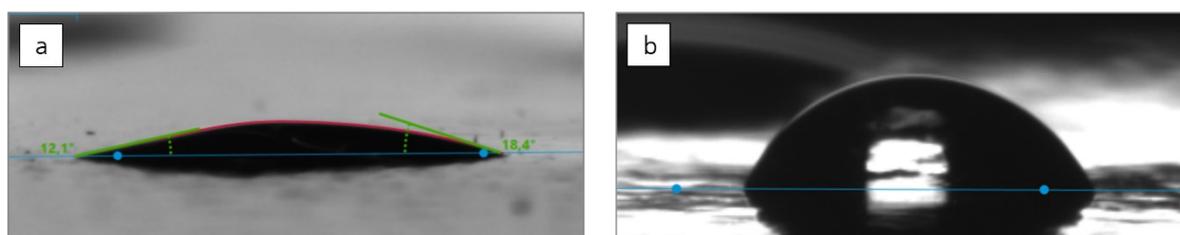


Abbildung 41. Wasserkontaktwinkel θ von kupferbeschichteten UO-Kompositmembranen. a) Messung unmittelbar nach Schichtaufbringung, b) Messung 6 Tage nach Schichtaufbringung.

Für gold-, kupfer- und silberbeschichtete Membranen wurden Wasserkontaktwinkel $< 25^\circ$ bestimmt (siehe Tab. 18). Die Zunahme der Oberflächenhydrophilie geht mit einem Anstieg des polaren Anteils der Oberflächenenergie (γ_p) einher.

Im Fall der kupferbeschichteten Membranen wurde eine Verringerung der Oberflächenhydrophilie mit zunehmender Lagerungsdauer (RT, Luft) verzeichnet. Abbildung 41 zeigt zwei liegende Wassertropfen auf kupferbeschichteten UO-Kompositmembranen. Unmittelbar nach der Schichtaufbringung wurde ein Wasserkontaktwinkel von $14,1^\circ \pm 2,1^\circ$ ermittelt (Abb. 41a). Nach 24-stündiger Lagerung betrug der mittlere Wasserkontaktwinkel auf der kupferbeschichteten Membran $47,9^\circ \pm 8,5^\circ$, nach weiteren 120 h $63,2^\circ \pm 4,1^\circ$ (Abb. 41b). Der Anstieg des Wasserkontaktwinkels geht mit einer moderaten Zunahme des Diiodomethan-Kontaktwinkels (von $12,9^\circ \pm 1,3^\circ$ auf $23,6^\circ \pm 2,7^\circ$) sowie mit einer Abnahme der freien Oberflächenenergie (von $79,1 \text{ mN/m} \pm 0,8 \text{ mN/m}$ auf $55,2 \text{ mN/m} \pm 2,9 \text{ mN/m}$) einher.

4.3.2 Schichtstabilität und Filtrationsleistung

In wässrigen Medien unterliegen MNP-Beschichtungen komplexen Lösungs- und Umlagerungsprozessen, die die Wirksamkeit der antimikrobiellen Funktionalisierung beeinträchtigen können. Um die Schichtstabilität MNP-beschichteter UO-Kompositmembranen zu untersuchen, wurden statische Elutionsversuche in wässriger NaCl-Lösung (2 g/L) durchgeführt (siehe Abschnitt 3.6).

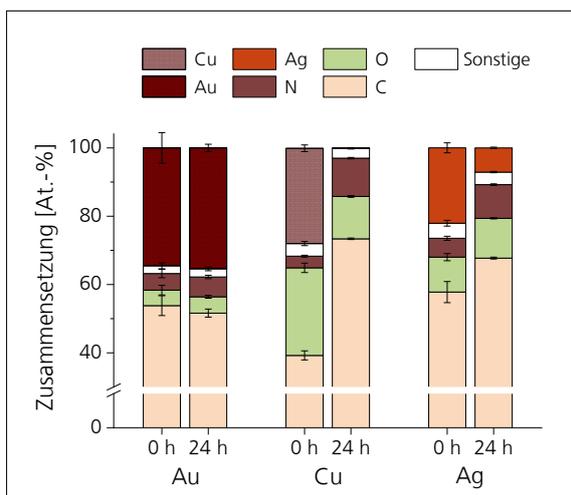


Abbildung 42. Oberflächenszusammensetzung von MNP-beschichteten UO-Kompositmembranen vor und nach einem 24-stündigen, statischen Elutionsversuch in NaCl-Lösung (2g/L).

| | Konzentration [$\mu\text{g/L}$] |
|----|--------------------------------------|
| Au | $0,20 \pm 0,06$ |
| Cu | $61,27 \pm 3,36$ |
| Ag | $19,59 \pm 0,96$ |

Tabelle 19. Metallkonzentration im Eluat MNP-beschichteter UO-Kompositmembranen (ICP-MS).

Der Metallgehalt auf der Membranoberfläche wurde anschließend mittels XPS quantifiziert und zur Ausgangszusammensetzung (Metallgehalt vor der Elution) ins Verhältnis gesetzt. Als Komplementärmethode wurde der Metallgehalt im Eluat durch ICP-MS bestimmt.

In Abbildung 42 ist die Zusammensetzung der MNP-beschichteten Membranen vor und nach der Elution dargestellt; Tabelle 19 zeigt die korrespondierende Metallkonzentration im Eluat. Unter den in Abschnitt 3.6 beschriebenen Prüfbedingungen zeichnet sich die Goldbeschichtung durch eine hohe Stabilität aus. In einem Untersuchungszeitraum von 24 h konnte keine signifikante Degradation der Goldbeschichtung festgestellt werden. Während die Zusammensetzung der Membranoberfläche weitgehend unverändert bleibt, konnte mit $0,2 \mu\text{g/L} \pm 0,1 \mu\text{g/L}$ lediglich eine geringe Goldkonzentration im Eluat nachgewiesen werden. Auch eine Erhöhung der Elutionsdauer auf bis zu 480 h hat keine signifikante Abnahme des Goldgehaltes auf der Membranoberfläche zur Folge.

Demgegenüber unterliegen die silber- und kupferbeschichteten Membranen bereits nach einem Versuchsintervall von 24 h einem erheblichen Materialverlust (67,9% Silber bzw. 99,2% Kupfer). Die Metallkonzentration im Eluat fällt mit $19,6 \mu\text{g/L} \pm 1,0 \mu\text{g/L}$ bzw. $61,3 \mu\text{g/L} \pm 3,4 \mu\text{g/L}$ entsprechend hoch aus.

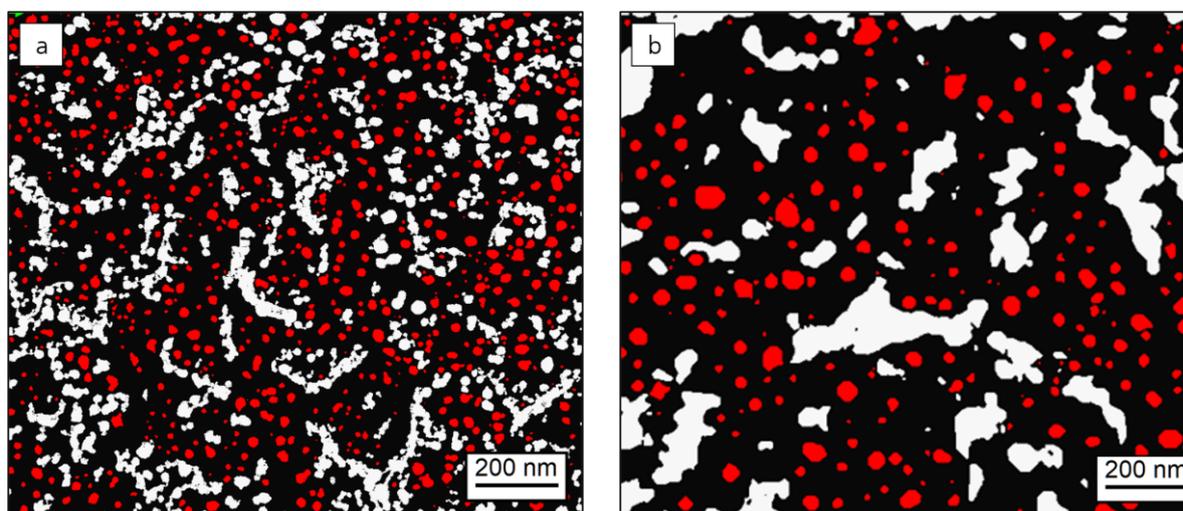


Abbildung 43. Partikelanalyse an einer silberbeschichteten UO-Kompositmembran (Beschichtungsparameter: 200 W, 15 s). Für die Quantifizierung wurden ausschließlich diskrete Partikel (rot) berücksichtigt; zusammenhängende Cluster (weiß) wurden nicht einbezogen. a) Partikelgrößenverteilung nach Schichtaufbringung (Referenz), b) Partikelgrößenverteilung nach Elution (24 h, 2g/L NaCl-Lösung).

Neben einer hohen Löslichkeit kann auch eine schwache spezifische Adhäsion den Verschleiß der Beschichtungen begünstigen. Um ein besseres Verständnis von dem zugrunde liegenden Degradationsmechanismus zu erlangen, wurde die Morphologie der silberbeschichteten Membranen vor und nach der Elution mittels REM untersucht. Abbildung 43 zeigt Falschfarbdarstellungen von der Nanopartikelverteilung, die mit Hilfe der Bildanalysesoftware cellF ausgewertet wurden. Für die Quantifizierung des mittleren Partikeldurchmessers und -abstandes wurden ausschließlich diskrete Partikel (rot) berücksichtigt; zusammenhängende Cluster und Aggregate (weiß) wurden nicht einbezogen.

Die Immersion in NaCl-Lösung (2 g/L) hat eine deutliche Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers von $14,9 \text{ nm} \pm 8,1 \text{ nm}$ auf $29,1 \text{ nm} \pm 14,6 \text{ nm}$ zur Folge. Zudem erhöht sich der mittlere Abstand zwischen den Nanopartikeln.

Die Filtrationsleistung der MNP-beschichteten Membranen wurde mit einem anwendungsorientierten Versuchsaufbau getestet. Funktionsweise und Betriebsparameter der Coupon-Testanlage können Abschnitt 3.5 entnommen werden. Abbildung 44 zeigt den auf den Chargen-Referenzwert normierten Durchfluss (a) und Salzzückhalt (b) der MNP-beschichteten Membranen. Trotz identischer Beschichtungsparameter (Gesamtbeschichtungsdauer 15 s, Leistung 200 W) sind zwischen den einzelnen Beschichtungsarten (Au, Cu, Ag) signifikante Unterschiede erkennbar. Verglichen mit Silber und Kupfer weist die goldbeschichtete UO-Kompositmembran eine deutlich verringerte Permeabilität auf.

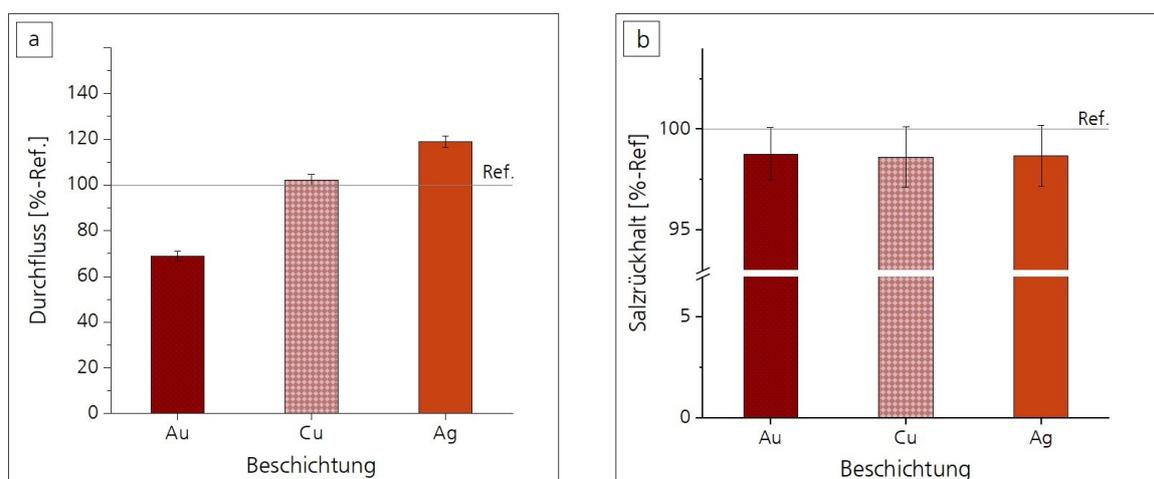


Abbildung 44. Durchfluss (a) und Salzzückhalt (b) der MNP-beschichteten Membranen, normiert auf den Chargen-Referenzwert (unbeschichtete Membranen).

Bezogen auf den Chargen-Referenzwert (unbeschichtete Membran) beträgt der mittlere Durchfluss für die goldbeschichtete Membran $68,8\% \pm 2,2\%$. Eine weitere Erhöhung der Beschichtungsdauer führt zu einer progressiven Abnahme der Membranpermeabilität.

Im Fall der kupferbeschichteten Membranen entspricht der gemessene Durchfluss ($102,2\% \pm 2,4\%$) dem Chargen-Referenzwert. Für Silber konnte indes sogar eine reproduzierbare Zunahme des Permeatdurchsatzes ($119,0\% \text{-Ref.} \pm 2,5\% \text{-Ref.}$) verzeichnet werden. Der Salzurückhalt MNP-beschichteter Membranen liegt mit $98,6\% \text{-Ref.} - 98,8\% \text{-Ref.}$ geringfügig unter dem Bezugswert. Mit zunehmender Betriebsdauer der Coupon-Testanlage ist ein leichter Anstieg des Salzurückhaltes festzustellen.

4.3.3 Mikrobiologische Untersuchung

Die Bewuchseigenschaften der MNP-beschichteten UO-Kompositmembranen wurden anhand bildgebender Verfahren (Fluoreszenzmikroskopie, REM) sowie nach der Miles-und-Misra-Methode bewertet.

Abbildung 45 zeigt fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von *P. protegens* auf nativen und MNP-beschichteten Membranen. Analog zur mikrobiologischen Charakterisierung GO-funktionalisierter Membranen wurde eine Differentialfärbung mit Syto 9 (Fluoreszenzmissionsmaximum bei 503 nm; grün) und Propidiumiodid (Fluoreszenzmissionsmaximum bei 617 nm; rot) durchgeführt. Vitale Bakterienzellen erscheinen im Folgenden grün, non-vitale rot. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung kann Abschnitt 3.4.2 entnommen werden.

Auf der nativen (Abb. 45d) und der goldbeschichteten (Abb. 45a) Membranoberfläche sind dichte bakterielle Beläge erkennbar, die vitale und non-vitale Bakterienzellen in ähnlichen Anteilen enthalten. Um eine Unterscheidung zwischen dem Substrat und dem Biofilm zu ermöglichen, sind die Fluoreszenzaufnahmen im Randbereich der Probe verortet. Im Zentralbereich ist eine vollständige Bedeckung mit *P. protegens* zu beobachten. Auf Grundlage der morphologischen Untersuchung kann für die Goldbeschichtung folglich kein antimikrobieller Effekt nachgewiesen werden.

Demgegenüber sind auf silber- und kupferbeschichteten Membranen (Abb. 45b, c) nur einzelne und überwiegend tote Mikroorganismen zu sehen, was auf eine erhebliche antimikrobielle Wirkung der entsprechenden Beschichtungen hinweist.

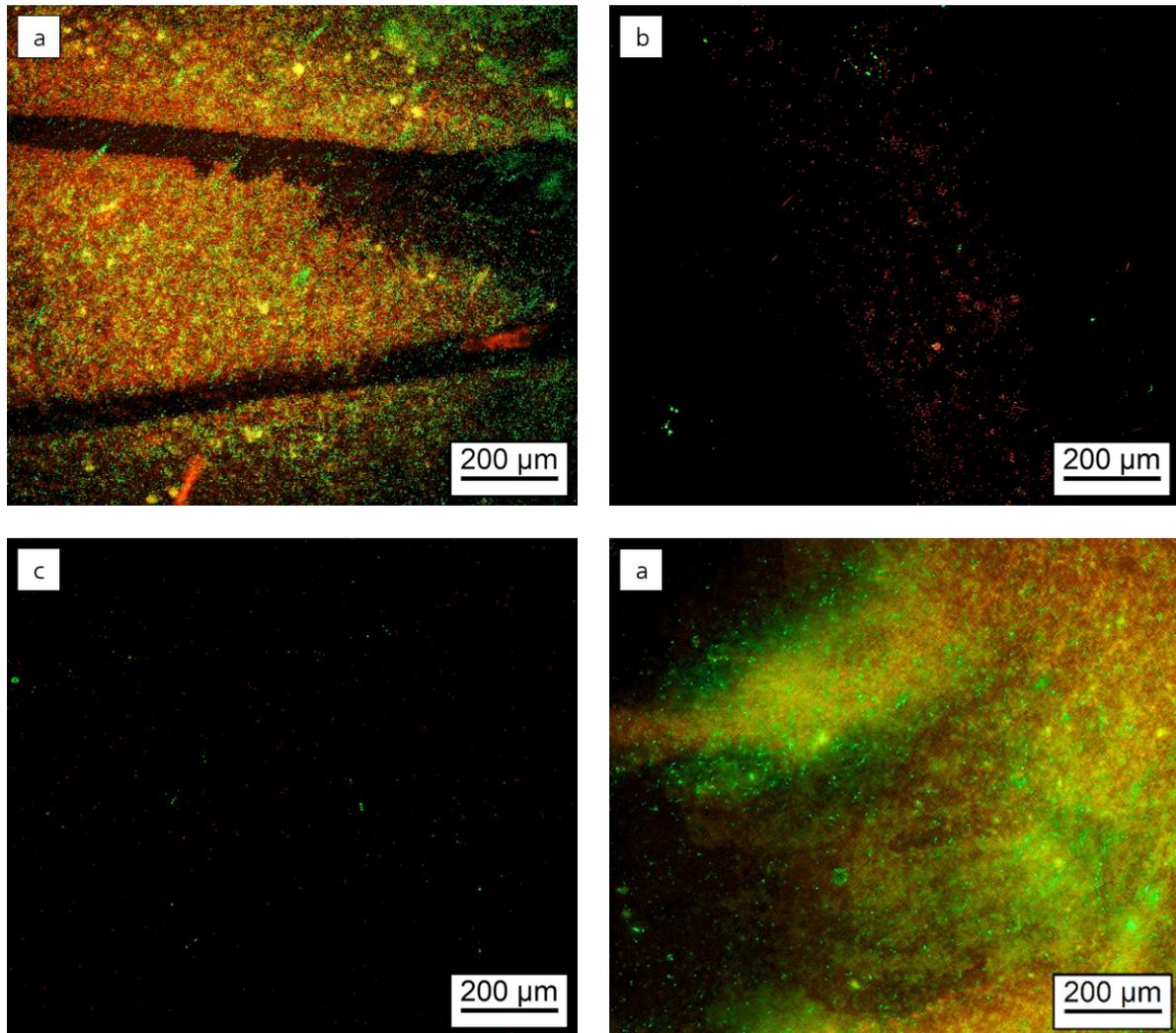


Abbildung 45. Fluoreszenzaufnahmen von *P. protegens* auf nativen und MNP-beschichteten UO-Kompositmembranen nach Differentialfärbung mit Syto 9 (Lebendfärbung, grün) und Propidiumiodid (Totfärbung, rot). Beschichtung: (a) Au, 15 s, 200 W; (b) Ag, 15 s, 200 W; (c) Cu, 15 s, 200 W, (d) unbehandelte Membranoberfläche (Referenz).

Abbildung 46 zeigt REM-Aufnahmen von *P. protegens* auf nativen und silberbeschichteten UO-Kompositmembranen bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Auf der nativen Membranoberfläche (Abb. 46a) sind dreidimensionale bakterielle Wachstumsstrukturen zu sehen, die kennzeichnend für die exponentielle Wachstumsphase von Biofilmen sind. Die Nahaufnahme (Abb. 46c) zeigt faserige Strukturen zwischen den Mikroorganismen, die die extrazelluläre Matrix des Biofilms bilden. Insgesamt ist die EPS-Produktion bei den untersuchten Proben schwach ausgeprägt.

Auf den silberbeschichteten Membranen treten vorwiegend räumlich isolierte Bakterienzellen (Abb. 46b) auf.

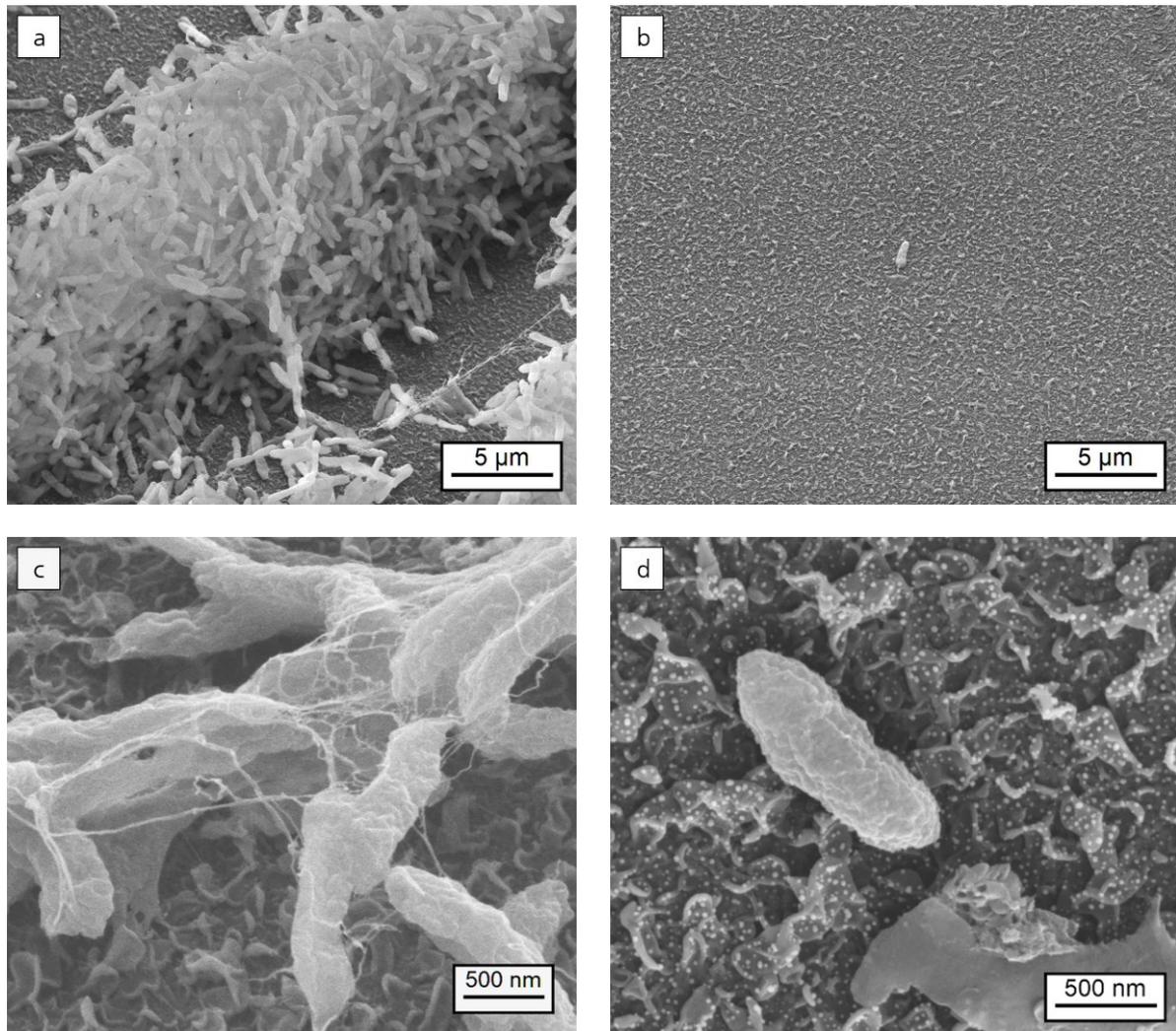


Abbildung 46. REM-Aufnahmen von *P. protegens* auf nativen und MNP-beschichteten UO-Kompositmembranen bei verschiedenen Vergrößerungen. Links (a, c): unbehandelte Membranoberfläche (Referenz), rechts: silberbeschichtete Membran (Parameter Beschichtung: 15 s, 200 W).

Die Ausbildung dreidimensionaler Wachstumsstrukturen konnte nicht beobachtet werden. Die Vergrößerung in Abbildung 46d zeigt eine Bakterienzelle, die von Silbrenanopartikeln umgeben ist. Auf der Probenoberfläche wurde an mehreren Stellen formlose organische Substanz gefunden (siehe Abb. 46d, unten rechts), bei der es sich um lysierte Bakterienzellen handeln könnte.

Als Komplementärmethode zu den bildgebenden Verfahren wurde die Lebendzellzahl im Überstand MNP-beschichteter Membranen bestimmt. Abbildung 47 zeigt die nach der Miles-Misra-Methode ermittelte Anzahl der KBE in Abhängigkeit von der Beschichtungsart. Alle Werte wurden auf die Bezugsgröße (native Membran, grauer Balken) normiert.

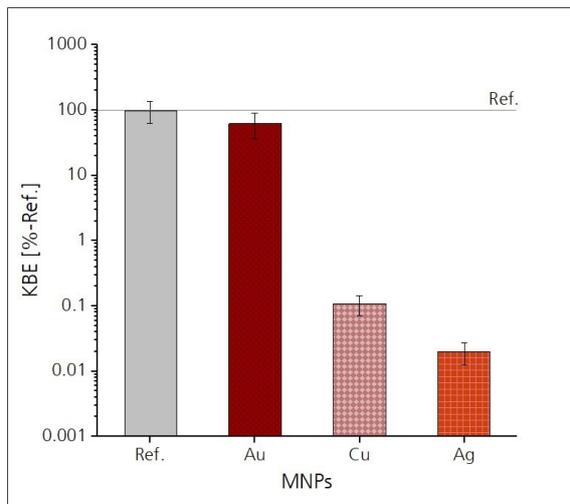


Abbildung 47. Anzahl der KBE (*P. protegens*) im Überstand MNP-beschichteter UO-Kompositmembranen, normiert auf den Referenzwert (native Membran).

| | $\text{Log}_{10} (\text{KBE}_0/\text{KBE})$ |
|----|---|
| Au | $0,2 \pm 0,2$ |
| Cu | $3,1 \pm 0,2$ |
| Ag | $3,7 \pm 0,1$ |

Tabelle 20. Logarithmischer Reduktionsfaktor von MNP-Beschichtungen entsprechend Abb. 47.

Für silber- und kupferbeschichtete Membranen konnte eine Reduktion des Bakterienwachstums um $99,98 \text{ %-Ref.} \pm 0,01 \text{ %-Ref.}$ bzw. $99,89 \text{ %-Ref.} \pm 0,04 \text{ %-Ref.}$ verzeichnet werden. Bezogen auf den Referenzwert entspricht dies einem logarithmischen Reduktionsfaktor von $3,7 \pm 0,1$ bzw. $3,1 \pm 0,2$.

In guter Übereinstimmung mit der morphologischen Untersuchung der Membranoberfläche wurde für Gold lediglich ein schwach ausgeprägter antimikrobieller Effekt nachgewiesen. Einem logarithmischen Reduktionsfaktor von $0,2$ entsprechend betrug die Lebendzellzahl auf den goldbeschichteten Membranen $63,2\% \pm 26,7\%$ des Bezugswertes (unbeschichtete Membran). Auf Grund der hohen Standardabweichung ist dieses Ergebnis statistisch nicht signifikant, obgleich die Reproduzierbarkeit in unabhängigen Versuchsreihen nachgewiesen werden konnte. Um die antimikrobielle Wirkung von Gold abschließend beurteilen zu können, sollten Langzeitversuche unter anwendungsnahen Prüfbedingungen durchgeführt werden.

5 Diskussion

In den nachfolgenden Abschnitten 5.1 – 5.3 erfolgt eine wissenschaftlich-technische Einordnung der erzielten Ergebnisse. Hierbei stehen die qualitativen und funktionellen Eigenschaften der modifizierten Membranen im Vordergrund. Auf die ökonomischen und technischen Aspekte der Membranfunktionalisierung wird in Abschnitt 5.4 eingegangen.

5.1 Bewertung der Beschichtungsqualität und -stabilität

Oberflächenaktivierung im Atmosphärendruckplasma. Gegenstand der vorliegenden Promotionsarbeit war die Entwicklung und systematische Erprobung von antimikrobiellen, nanopartikelbasierten Beschichtungen für die UO. Als Substrate wurden kommerziell erhältliche Dünnschicht-Kompositmembranen der Firma SUEZ WTS Germany GmbH (Produktserie AG H) verwendet. Durch den Herstellungsprozess (siehe Abschnitt 2.1) enthält die aktive Separationsschicht residuale Carboxylgruppen, die als spezifische Bindungsstellen für die nachträgliche Funktionalisierung der Membranoberfläche dienen können.

Als Referenzwert für die mittlere Funktionalisierungsdichte von handelsüblichen Dünnschicht-Kompositmembranen werden 7-37 Carboxylgruppen/nm² angegeben [232].

Der Ergebnisdarstellung in Abschnitt 4.2.2 entsprechend liegt der Carboxylgruppen-Anteil der nativen Dünnschicht-Kompositmembranen unterhalb der Nachweisgrenze von hochauflösender C 1s-Spektroskopie (XPS). Durch die Oberflächenaktivierung im Atmosphärendruckplasma kann eine Zunahme des Gesamtsauerstoffgehaltes sowie des Carboxylgruppen-Anteils auf der Membranoberfläche erzielt werden, die die Anbindung von Funktionsmolekülen (hier: GO) erleichtert. Da die Dissoziationsenergien von C-C- und C-H-Bindungen dicht beieinander liegen, verlaufen plasmainduzierte, radikalische Substitutionsreaktionen weitgehend unspezifisch [186]. Eine selektive H-Abstraktion unter Erhalt des intakten Polymerrückgrates ist daher nicht möglich. Die Degradation der Polyamidschicht hat eine Verschlechterung der mechanischen Materialeigenschaften zur Folge, die die Funktionalität der Dünnschicht-Kompositmembran beeinträchtigen kann. Mit steigender Energiedosis und Behandlungsdauer nehmen adverse Effekte (z.B. Quervernetzung, Ätzung) zu [186]. Im Fokus der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Parameterstudie steht daher die Implementierung eines effizienten und möglichst schonenden Oberflächenaktivierungsverfahrens.

Bei einer Energiedosis von $0,9 \text{ J/cm}^2$ konnte ein reproduzierbarer Anstieg des Carboxylgruppen-Anteils auf der Membranoberfläche verzeichnet werden. Die Filtrationsleistung der UO-Kompositmembran wird hierbei nicht beeinträchtigt.

Die Anbindung polarer Molekülendgruppen hat einen Anstieg der Oberflächenenergie zur Folge. Durch thermodynamisch begünstigte Umlagerungs- und Diffusionsprozesse findet eine Reorganisation der Polymerstruktur statt, die in einer partiellen Regeneration der ursprünglichen Benetzungseigenschaften (hydrophobic recovery) resultiert [3-5]. Analog zur UV- und Flammenbehandlung ist die Oberflächenaktivierung im Atmosphärendruckplasma somit nicht langzeitstabil und erfordert eine umgehende Weiterverarbeitung der modifizierten Substrate. Gegenüber nasschemischen Oxidationsverfahren zeichnet sich die DBE-Aktivierung durch ein zeiteffizientes und ressourcenschonendes Prozessdesign aus, das für thermisch sensitive Substrate geeignet ist und in einen kontinuierlichen Fertigungsprozess (z.B. Rolle-zu-Rolle-Verfahren) integriert werden kann.

Biofunktionelle Beschichtungen auf Basis kohlenstoffbasierter Nanopartikel. Eine quantitative GO-Immobilisierung wurde durch photoreaktive Vernetzung erzielt. Nach der Methode von Eigler [163] kann azidfunktionalisiertes GO durch eine Festphasen-Azidierungsreaktion hergestellt werden, bei der die Sulfonat- und Epoxidgruppen des GOs durch Azide substituiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde GO unter Verwendung eines Carbodiimid-Vernetzers mit Azidophenyl-Gruppen funktionalisiert. Als spezifische Bindungsstellen fungierten hierbei die Carboxylgruppen des GOs.

Elektronendefizitäre Amine (z.B. Anilinderivate) sind schwache Nukleophile, die sich überwiegend reaktionsträge verhalten [233]. Nach Ghosh und Shababi können elektronendefizitäre Amine unter Verwendung von EDC, 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt) und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) mit Carbonsäuren umgesetzt werden [233]. Im Reaktionsverlauf entsteht ein Aktiv-Ester, der die nukleophile Substitution erleichtert [233].

Nach dem in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Syntheseprotokoll, das NHS anstelle von HOBt vorsieht, wurde GO mit 4-Azidoanilin-Hydrochlorid umgesetzt. Die erfolgreiche Anbindung der Azidophenylfunktionalitäten wurde mit hochauflösender N 1s-Spektroskopie nachgewiesen (Abschnitt 4.2.3). Bis zur Verwendung wurde das aufgereinigte Reaktionsprodukt gekühlt und unter Lichtausschluss gelagert.

Mittels Spray-Coating-Verfahren und anschließender UV-Vernetzung (180 s, 254 nm) wurden statistisch-homogene GO-Beschichtungen auf der Oberfläche von UO-Kompositmembranen abge-

schieden, die sich durch eine hohe Delaminationsbeständigkeit auszeichnen. Der Bedeckungsgrad kann über die GO-Konzentration der Beschichtungslösung und die Anzahl der Beschichtungszyklen reproduzierbar variiert werden.

Die Benetzungseigenschaften der Membranoberfläche werden durch die Schichtaufbringung nur geringfügig beeinflusst. In guter Übereinstimmung mit der Literatur [234] konnte für GO-beschichtete UO-Kompositmembranen ein Wasserkontaktwinkel von $34,8^\circ \pm 2,6^\circ$ bestimmt werden. Verglichen mit der nativen Referenz ist ein leichter Anstieg des polaren Anteils der Oberflächenenergie (von $21,9 \text{ mN/m} \pm 1,5 \text{ mN/m}$ auf $23,6 \text{ mN/m} \pm 1,3 \text{ mN/m}$) zu verzeichnen.

Unter UV-Bestrahlung gehen Azide nichtselektive Kopplungsreaktionen (z.B. C-H-Insertionen, Cycloadditionen, usw.) mit räumlich benachbarten Molekülen ein. Durch den weitgehend unspezifischen Reaktionsmechanismus kann das Beschichtungsverfahren auf eine große Bandbreite von Substratmaterialien übertragen werden. Als unerwünschter Nebeneffekt der UV-Exposition kann eine oxidative Degradation des Polymers stattfinden [235]. XPS-Untersuchungen an unbeschichteten Membranen zeigen, dass die UV-Behandlung bei einer Expositionsdauer $< 10 \text{ min}$ keinen Einfluss auf die Oberflächenzusammensetzung der Polyaramidschicht hat.

Neben den Azidophenylfunktionalitäten absorbiert auch GO im UV-C-Bereich [192]. Um eine Beeinträchtigung der Schichtadhäsion zu vermeiden, sollte nach Möglichkeit mit hochverdünnten Beschichtungslösungen gearbeitet werden. Eine Erhöhung des Bedeckungsgrades kann bei Bedarf durch Wiederholung des Beschichtungsverfahrens erzielt werden.

Nach der Methode von Perreault et al. [124] (Abschnitte 3.2.2 und 4.2.3) konnte nur eine unzureichende GO-Immobilisierung auf der Membranoberfläche erzielt werden. Verschiedene Faktoren beeinflussen hierbei die Kopplungseffizienz von GO nachteilig:

- GO-Dispersionen können durch Zugabe von Elektrolyten (z.B. gelöste Salze) destabilisiert werden. Die Abschirmung der elektrostatischen Oberflächenladung von GO ruft hierbei eine irreversible Aggregation der Nanopartikel hervor [236]. Um der Koagulation entgegenzuwirken, kann neben einer hohen Rührleistung die Zugabe amphiphiler Stabilisatoren (z.B. Poloxamer Pluronic F-127) förderlich sein. Die Aufbringung homogener Beschichtungen wird durch die GO-Aggregation erheblich erschwert.
- Die Zwischenprodukte der Synthese (O-Acylisoharnstoff-Ester, NHS-Ester) sind hydrolyseempfindlich. In wässrigen Pufferlösungen konkurriert die primäre Aminreaktion mit der Hydrolyse des Intermediats. Die Halbwertszeit der Acylamino-Funktionalität nimmt dabei mit steigendem pH-Wert ab.

- Die Carboxylgruppendichte auf der Membranoberfläche (spezifische Bindungsstelle) stellt einen limitierenden Faktor für die Kopplungseffizienz dar.

Die erzeugten Beschichtungen sind durch ein inhomogenes Erscheinungsbild und einen geringen Bedeckungsgrad gekennzeichnet (vgl. Abb. 29, Abschnitt 4.2.3). Die mehrlagige, rigide Struktur der Nanopartikel deutet auf eine unzureichende Exfoliation hin, die auch Folge einer elektrolytinduzierten Aggregation sein kann.

Als technisch anspruchsvolle Alternative zu nasschemischen Beschichtungsverfahren wurde die Aufbringung von Kohlenstoff-Dünnschichten mittels thermischer Kohlenstoffsublimation untersucht. Experimentell wurde eine Abscheiderate von $0,04 \text{ \AA}/\text{min}$ ermittelt, die für eine quantitative Schichtaufbringung im industriellen Maßstab unzureichend ist. Darüber hinaus kann eine thermische Beeinträchtigung des Substrates unter den beschriebenen Versuchsbedingungen (siehe Abschnitt 3.2.2) nicht ausgeschlossen werden. Die im Vergleich zur Herstellerangabe ($2,0 \text{ \AA}/\text{min}$ [193]) äußerst geringe Abscheiderate wird auf den spezifischen Versuchsaufbau zurückgeführt, der maßgeblich von der instrumentellen Ausstattung des Vakuumsystems abhängig ist. Mit einem Behandlungsabstand von 250 mm wurde die Empfehlung des Herstellers (100 mm) deutlich überschritten, zudem wird die Solltemperatur des PG-Filaments (2200 °C) bei einer Betriebsstromstärke von 70 A nicht erreicht [193]. Da sich die Thermolementleitung der Effusivquelle außerhalb der Heizzone befindet, kann die Temperatur des Filaments nicht exakt bestimmt werden. Der Betriebsanleitung entsprechend liegt die gemessene Temperatur (hier: 1510 °C bei einer Stromstärke von 70 A) *geringfügig* unter dem tatsächlichen Wert [193]. Auf Grund der geringen Abscheiderate und der thermischen Sensitivität des Substrates wurde die Kohlenstoffsublimation für Membrananwendungen nicht weiterverfolgt.

Biofunktionelle Beschichtungen auf Basis metallischer Nanopartikel. Mittels plasmaunterstütztem Magnetronspütern konnten homogene MNP-Beschichtungen reproduzierbar abgeschieden werden. Gegenüber nasschemischen Beschichtungsverfahren zeichnet sich die Methode durch eine Reihe von Vorteilen aus, darunter eine hohe Schichtreinheit, Effizienz und eine gute Übertragbarkeit auf andere Substratmaterialien. Die Abscheidungsrate kann über die Betriebsparameter der Anlage (z.B. Beschichtungsdauer, Leistung, Target-Substrat-Abstand) präzise reguliert werden.

Unter gleichbleibenden Prozessbedingungen ist die Abscheidungsrate maßgeblich von der materialspezifischen Sputterausbeute abhängig [237, 238].

Die Sputterausbeute, d.h. die durchschnittliche Anzahl der pro einfallendem Ion aus dem Targetmaterial herausgelösten Atome, wird wiederum durch die Bindungsenergie des Targetmaterials bestimmt. Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse (siehe Abschnitt 4.3.1) lässt sich ableiten, dass für Gold eine höhere Abscheidungsrate erzielt wird als für Kupfer und Silber. Hierbei gilt zu beachten, dass das Schichtwachstum Einfluss auf das Messergebnis der XPS-Analyse haben kann. Bei einer Gesamtbeschichtungsdauer von 15 s tritt Silber in Form diskreter, runder Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von $14,9 \text{ nm} \pm 8,1 \text{ nm}$ auf. Unter identischen Beschichtungsbedingungen bildet Gold perkolierende Nanostrukturen aus, Kupfer eine Benetzungsschicht ohne erkennbare Clusterbildung (vgl. [239]). In Abbildung 48 sind die Grenzmechanismen des Schichtwachstums schematisch dargestellt. Während bei Gold und Silber das Inselwachstum nach Volmer-Weber überwiegt, liegt bei Kupfer ein benetzender Wachstumsmechanismus (Stranski-Krastanow/ Frank-van-der-Merve) vor.

Aufgrund der geringen Eindringtiefe der XPS-Analyse ($\sim 10 \text{ nm}$) beeinflusst der Bedeckungsgrad maßgeblich das Messergebnis. Nominell ist die gemessene Abscheidungsrate bei Metallen, die sphärische Nanostrukturen ausbilden, daher geringer als bei jenen, die einem benetzenden Wachstumsmechanismus folgen. Bildgebende Verfahren (z.B. REM) und Messmethoden mit höherer Eindringtiefe (z.B. EDX) stellen daher eine sinnvolle Ergänzung zur XPS-Analyse dar.

Der einschlägigen Fachliteratur entsprechend ist eine Zunahme der Sputterausbeute in der Reihenfolge $\text{Cu} < \text{Au} < \text{Ag}$ zu erwarten [195].

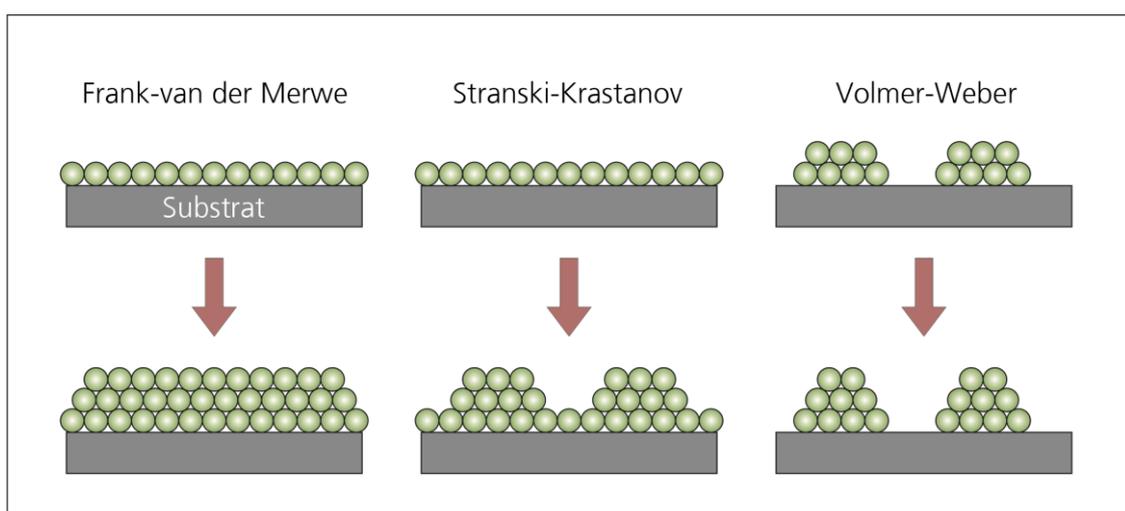


Abbildung 48. Grenzmechanismen des Schichtwachstums (modifiziert nach [240]).

Dieser Trend konnte weder mittels XPS- noch mittels EDX-Analyse nachvollzogen werden. Es gilt jedoch zu beachten, dass die effektiven Abscheideraten von der technischen Auslegung der Beschichtungsanlage (z.B. der Magnetfeldstärke) abhängig sind.

Durch die Aufbringung von MNP-Beschichtungen werden die Benetzungseigenschaften der Membranoberfläche verbessert (siehe Abschnitt 4.3.1). Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche weisen MNPs hydrophile Benetzungseigenschaften auf [241], die zu einer Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie auf den beschichteten Membranen führen.

Im Fall von Kupfer konnte eine erhebliche Verschlechterung der Benetzungseigenschaften mit zunehmender Lagerungsdauer (RT, Luft) verzeichnet werden. Bereits 24 h nach Aufbringung der Beschichtung war ein deutlicher Anstieg des Wasserkontaktwinkels festzustellen (von $14,1^\circ \pm 2,1^\circ$ auf $47,9^\circ \pm 8,5^\circ$), der mit einer Abnahme der freien Oberflächenenergie einhergeht. Der Übergang von hydrophilen zu hydrophoben Benetzungseigenschaften ist u.a. von Kupfermetallschäumen bekannt und wird in der Regel auf die Ausbildung einer oxidischen Passivierungsschicht zurückgeführt. Die partielle Oxidation der Kupfernanopartikel kann durch XPS-Untersuchungen bestätigt werden, die eine positive Korrelation zwischen dem Kupfer- und dem Sauerstoffgehalt auf der Membranoberfläche zeigen. Da auch für Kupferoxide hydrophile Oberflächeneigenschaften beschrieben wurden [242], trifft der zuvor benannte Erklärungsansatz mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht zu. Einer Veröffentlichung von Shirazy et al. zufolge ist die Veränderung der Benetzungseigenschaften nicht auf die Ausbildung einer oxidischen Passivierungsschicht zurückzuführen, sondern auf die Adsorption von flüchtigen organischen Bestandteilen (*volatile organic compounds*, VOC) aus der Umgebungsluft [242].

Für diese These spricht die Dynamik des Hydrophobierungsprozesses. Unmittelbar nach der Schichtaufbringung ist ein deutlich erhöhter Sauerstoffgehalt auf der Membranoberfläche zu verzeichnen, der keine Korrelation mit der Lagerungsdauer zeigt. Die Ausbildung einer Oxid-Dünnschicht wird thermodynamisch begünstigt und erfolgt spontan bei Kontakt mit der Umgebungsluft [243]. Durch die Passivierungsschicht wird die Sauerstoffdiffusion in der Folge verringert und der Oxidationsprozess kommt zum Erliegen [243]. Die Kupferoxid-Dünnschicht fungiert somit als Barriere für die weitere Oxidation der Nanopartikel. Erst bei Temperaturen $> 150^\circ\text{C}$ überschreitet die thermische Energie der Sauerstoffatome die Diffusionsbarriere der Oxidschicht und ermöglicht eine kontrollierte thermische Oxidation des Kupfers [243]. Die Hydrophobierung der Membranoberfläche erfolgt im Gegensatz dazu graduell, zeitlich konstante Benetzungseigenschaften werden erst nach einer Expositionsdauer von 120 h erreicht. Ein vergleichbarer Effekt wurde bereits

2002 für superhydrophile TiO₂-Dünnschichten beschrieben und ebenfalls auf die Adsorption von VOCs zurückgeführt [244].

In wässrigen Medien unterliegen MNPs komplexen Umlagerungs- und Lösungsprozessen. Anhand von Kurzzeit-Elutionsversuchen konnte gezeigt werden, dass die Immersion in wässriger NaCl-Lösung (2 g/L) eine rapide Abnahme der Metallkonzentration auf der Membranoberfläche zur Folge hat. Während die Goldbeschichtung eine vergleichsweise hohe Stabilität aufweist, unterliegen die silber- und kupferbeschichteten Membranen bereits nach einem Versuchsintervall von 24 h einem erheblichen Materialverlust (67,9% Silber bzw. 99,2% Kupfer). Die Löslichkeit ist hierbei indirekt proportional zur chemischen Stabilität der verwendeten Metalle. Neben der Partikelform und -größe ist das Lösungsverhalten metallischer Nanopartikel maßgeblich von der Zusammensetzung des Elutionsmediums abhängig [153, 245]. Nach Loza et al. [153] kann die Stabilität von Silbernanopartikeln durch eine Oberflächenpassivierung mit Cystein signifikant verbessert werden.

REM-Aufnahmen von der Nanopartikelverteilung auf der Membranoberfläche zeigen, dass der mittlere Partikeldurchmesser von Silber nach einer 24-stündigen Immersion in NaCl-Lösung von 14,9 nm ± 8,1 nm auf 29,1 nm ± 14,6 nm ansteigt. Gleichzeitig vergrößert sich der Abstand zwischen den Nanopartikeln. Der morphologischen Veränderung liegt eine Kombination aus Lösungs-, Ablösungs- und Umlagerungsprozessen zugrunde. Von einem geschlossenen thermodynamischen System ausgehend, können verschiedene Mechanismen nanostrukturelle Veränderungen in der Beschichtung hervorrufen, darunter [246]:

- Ostwald-Reifung (atomare Diffusion durch die Matrix),
- Koaleszenz (atomare Diffusion entlang der Partikeloberfläche),
- Partikelmigration.

Kleine Partikel weisen auf Grund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und der damit verbundenen Grenzflächenenergie einen höheren Dampfdruck und eine bessere Löslichkeit auf als größere Partikel [247]. In der Folge findet eine atomare Diffusion von kleineren zu größeren Partikeln statt (Ostwald-Reifung) [246, 248]. Neben der Partikelgröße hat auch die Partikelform (z.B. Aspektverhältnis, Konvexität) Einfluss auf die freie Energie des Systems. Nicht-sphärische Teilchen, zu denen auch Partikel mit einer gemeinsamen Grenzfläche zählen, unterliegen daher Umlagerungsprozessen, die auf der Diffusion von Metallatomen entlang der Korngrenze beruhen (Koaleszenz) [246]. Beide Prozesse resultieren in einer Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers.

5.2 Einfluss der Beschichtungen auf die Filtrationsleistung

Für Membranelemente der Produktserie AG-400 H wird ein mittlerer Permeatdurchsatz von 41,6 m³/d ($\pm 20\%$) sowie ein Salzurückhalt von 99,8% angegeben [177]. Chargenabhängig wurden z.T. erhebliche Abweichungen von den vorgenannten Werten verzeichnet.

Die Filtrationsleistung der Dünnschicht-Kompositmembranen ist maßgeblich vom Quervernetzungsgrad der Polyaramidschicht und den Benetzungseigenschaften abhängig [22, 249]. Ein hoher Quervernetzungsgrad geht mit einer geringen effektiven Porengröße und einem guten Trennvermögen einher [22]. Der Permeatdurchsatz kann durch hydrophile Additive und Beschichtungen verbessert werden [249]. Herausforderungen bei der industriellen Fertigung von Dünnschicht-Kompositmembranen bestehen in der Erzeugung defektfreier Dünnschichten mit präzise adjustierbarer Schichtdicke und -morphologie.

Trocknungsprozesse können einen irreversiblen Verlust der Membranpermeabilität hervorrufen. Gemäß den Empfehlungen des Herstellers müssen die verwendeten Dünnschicht-Kompositmembranen nach der Initialbenetzung feucht gelagert werden [177]. Ursächlich für den Verlust der Filtrationsleistung können sowohl strukturelle Veränderungen des Substrates als auch der Polyaramidschicht sein [164]. Für Ultrafiltrationsmembranen auf PSU- und Polyethersulfon (PES) -Basis wurde eine irreversible Verdichtung der porösen Mikrostruktur in Folge der Trocknung beschrieben [250]. Die beim Verdampfen des Lösungsmittels (hier: Wasser) entstehenden Kapillarkräfte verursachen demnach eine Verringerung des Porenvolumens, die mit einer Zunahme der Materialdichte und einer Abnahme der Permeabilität einhergeht. Durch eine Immersionsbehandlung in wässriger Glycerol-Lösung kann die Trocknungsbeständigkeit von Nanofiltrations (NF) – und Ultrafiltrations (UF)-Membranen erheblich verbessert werden [164].

Wie aus Abschnitt 4.2.1 hervorgeht, unterliegt neben dem PSU-Substrat auch die Polyaramidschicht strukturellen Veränderungen infolge des Trocknungsprozesses. Im nativen Zustand weist die UO-Kompositmembran eine ausgeprägte Oberflächentopografie auf, die durch sphärische Ausstülpungen ($\varnothing 50 \text{ nm} - 300 \text{ nm}$) der Polyaramidschicht gekennzeichnet ist. Beim Trocknen kollabieren die wassergefüllten Hohlräume und es bildet sich die für die UO-Kompositmembran charakteristische Ridge-and-Valley-Struktur aus. Da auch nach mehrstündiger Immersion in bidestilliertem Wasser keine Rückbildung der ursprünglichen Morphologie (noduläre Strukturen) verzeichnet werden konnte, wird angenommen, dass dem Verlust der Filtrationsleistung auch eine verminderte Diffusion durch die Polyaramidschicht zugrunde liegt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Verfahren zur Regenerierung der Filtrationsleistung und zur Erhöhung der Trocknungsbeständigkeit von UO-Kompositmembranen erprobt (siehe Abschnitt 4.1.2).

Es konnte gezeigt werden, dass die Filtrationsleistung getrockneter Membranen durch eine 24-stündige Immersionsbehandlung in wässriger Ethanollösung (10 Gew.-%) erheblich verbessert wird. Ein ähnlicher Effekt ist auch aus der Membrandestillation (MD) bekannt. Im Gegensatz zur UO ist die Porenbenetzung bei der MD ein unerwünschter Vorgang, der zum Prozessversagen (Kurzschluss zwischen der Permeat- und Retentatseite der Separationsschicht) führt. Durch Verringerung des Flüssigkeitseintrittsdrucks (*liquid entry pressure*, LEP) fördern Tenside und wasserlösliche Moleküle mit geringer Oberflächenspannung (z.B. kurzkettige Alkohole) die Porenbenetzung in hydrophoben Membranen [217]. Zudem können Alkohole durch den unpolaren Alkylrest stärkere Wechselwirkungen mit hydrophoben Polymeren eingehen als Wasser [251].

Für Pervaporationsmembranen auf Polyaramidbasis wurde eine Zunahme des Quellungsgrades mit der Ethanolkonzentration im Feedwasser beschrieben [251]. Beide Faktoren, die Löslichkeit kurzkettiger Alkohole im Polymer und die vergleichsweise geringe Oberflächenspannung, können die Wiederherstellung der Filtrationsleistung getrockneter Dünnschicht-Kompositmembranen begünstigen.

Eine vollständige Regeneration der Membranperformance konnte durch eine Immersionsbehandlung in phosphatgepuffertem Salzlösung erzielt werden (siehe Abschnitt 4.1.2). Organische und anorganische Alkalimetallsalze (z.B. Alkalimetallacetate, Alkalimetalldihydrogenphosphate, usw.) verbessern als Feuchthaltemittel die Trocknungsbeständigkeit des PSU-Substrates [165].

Zudem ist bekannt, dass Ionen komplexe Wechselwirkungen mit der aktiven Separationsschicht der UO-Kompositmembran eingehen können [23]. Bedingt durch den Herstellungsprozess enthält die Polyaramidschicht residuale Carboxyl- und Aminogruppen, die elektrostatische Wechselwirkungen innerhalb des Polymernetzwerkes ermöglichen [23]. Die Zugabe von Salzen kann die Dissoziation des Polymernetzwerkes begünstigen [23, 252]. Analog zu salzresponsiven, zwitterionischen Polymeren können elektrostatische Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Polymerketten durch die Adsorption von Gegenionen verringert werden [252]. In der Folge nehmen die Polymerketten eine ausgedehntere Konformation an, die mit einem größeren effektiven Porendurchmesser einhergeht. Das Quellungsvermögen der Polyelektrolytmoleküle, das in engem Zusammenhang mit der Permeabilität steht, wird dadurch verbessert [23, 252]. Von mikroporösen Polypropylen-Polyacrylsäure-Hohlfasermembranen ist bekannt, dass der Einbau von Gegenionen

die Selektivität und Permeabilität der Trennschicht beeinflussen kann [253]. In der Natriumacrylat-Form wiesen die Membranen beispielsweise einen deutlich höheren Quellungsgrad als in der Acrylsäure-Form auf [253].

Die Filtrationsleistung modifizierter UO-Kompositmembranen wurde mit einem anwendungsnahen Versuchsaufbau (Coupon-Testanlage) bewertet (siehe Abschnitte 4.2.4 und 4.3.2). Der Salzurückhalt aller modifizierten Membranen liegt mit 98,6 %-Ref. – 99,1 %-Ref. geringfügig unter dem Bezugswert. Hinsichtlich der Permeabilität sind signifikante Unterschiede zwischen den Beschichtungsarten zu erkennen. Sowohl die GO- als auch die goldbeschichteten UO-Kompositmembranen zeigen eine deutlich verringerte Permeabilität, die auf die Verblockung der aktiven Separationsschicht zurückgeführt wird. Die UV-Behandlung, die im Zuge der azidvermittelten GO-Immobilisierung durchgeführt wurde, hat hierbei keinen Einfluss auf die Wasserdurchlässigkeit der Membran (siehe Abb. 35, Abschnitt 4.2.4).

Anhand morphologischer und spektroskopischer Untersuchungen (REM, XPS) konnten keine Hinweise auf eine Nachvernetzung oder strukturelle Veränderung der Polyaramidschicht gefunden werden. Ein korrelativer Zusammenhang besteht hingegen zwischen dem Bedeckungsgrad und der Permeabilität. Mit steigender GO-Konzentration auf der Membranoberfläche nimmt der Durchfluss ab.

Nach Perreault et al. [124] und Huang et al. [127] werden die Transporteigenschaften der Membran durch eine Oberflächenfunktionalisierung mit GO nicht oder nur geringfügig beeinträchtigt. In beiden Fällen geht die Schichtaufbringung mit einer deutlichen Verbesserung der Benetzungseigenschaften einher. Es ist denkbar, dass Verblockungseffekte dadurch bis zu einem gewissen Grad kompensiert werden können. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten UO-Kompositmembranen weisen ab initio hydrophile Benetzungseigenschaften auf, die durch die Schichtaufbringung nur geringfügig verändert werden. Zahlreiche Faktoren, darunter der Netzebenenabstand, die Defektdichte und die Oberflächenladung von GO, beeinflussen zudem die Wasserdurchlässigkeit GO-funktionalisierter Dünnschicht-Kompositmembranen [254]. Durch eine unzureichende Exfoliation und die Agglomeration von Partikeln werden Verblockungseffekte begünstigt.

Unter den in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Beschichtungsbedingungen bildet Gold dreidimensionale, perkolierende Nanostrukturen aus, die mit einem hohen Bedeckungsgrad assoziiert sind und zu einer Verblockung der Membranoberfläche führen. Eine weitere Erhöhung der Beschichtungs-

dauer führt zu einer progressiven Abnahme der Membranpermeabilität; bei einer Gesamtbeschichtungsdauer von 75 s sinkt der Durchfluss auf 43% des Referenzwertes ab [226].

Demgegenüber konnte bei den silber- und kupferbeschichteten Membranen kein Verblockungseffekt beobachtet werden. Verglichen mit der unbeschichteten Referenz zeigt die silberfunktionalisierte Membran eine deutlich höhere Wasserdurchlässigkeit, die auf eine Verbesserung der Oberflächenhydrophilie zurückgeführt werden kann. Durch die sphärische Struktur der Nanopartikel ist der Bedeckungsgrad und der dadurch verursachte Abschirmungseffekt zudem gering.

Wie zuvor beschrieben, unterliegen die kupferbeschichteten Membranen bei Lagerung an Luft einem kontinuierlichen Hydrophobierungsprozess, der die Transporteigenschaften der Membran beeinflussen kann. Die Wasserdurchlässigkeit von MNP-beschichteten Membranen wird maßgeblich durch ein komplexes Zusammenspiel von Bedeckungsgrad, Nanostruktur und Benetzungseigenschaften bestimmt.

5.3 Biofunktionelle Performance von nanopartikelbasierten Beschichtungen

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit wurden diskontinuierliche Bewuchsversuche zur Bewertung der antimikrobiellen Aktivität von Nanopartikelbeschichtungen durchgeführt. Bei der statischen Batch-Kultur handelt es sich um ein geschlossenes System, bei dem kein Stoffaustausch (z.B. Zufuhr von Nährstoffen, Abfuhr von Stoffwechselprodukten) über die Systemgrenzen stattfindet.

Entsprechend der Versuchsdarstellung in Abschnitt 3.4 wurden die sterilisierten Membranproben zunächst mit einer Suspension des gramnegativen Bakteriums *P. protegens* (Zelldichte von $\sim 10^7$ KBE/mL) in Kontakt gebracht. Anschließend wurden die Membranen in frisches Nährmedium überführt und bei Raumtemperatur unter gleichmäßigem Schütteln kultiviert. Durch die Nährstoffverfügbarkeit und die verhältnismäßig hohe Zelldichte erfolgt die Ausbildung reifer Biofilme innerhalb kurzer Zeitspannen (~ 18 h).

Nach der Miles-and-Misra-Methode konnte für GO-Dispersionen ($c_{GO} = 20 \mu\text{g/mL} - 200 \mu\text{g/mL}$) eine erhebliche antimikrobielle Wirkung nachgewiesen werden. Bei GO-Konzentrationen $\geq 100 \mu\text{g/mL}$ wurde eine vollständige Unterdrückung des Bakterienwachstums verzeichnet. Bezogen auf den Referenzwert entspricht dies einem logarithmischen Reduktionsfaktor $> 5,5$. Nach DIN EN 1276 erfüllen Substanzen, die einen logarithmischen Reduktionsfaktor > 5 aufweisen, die Anforderungen für chemische Desinfektionsmittel und Antiseptika [255]. Hierbei gilt zu beachten, dass die Prüfbedingungen nicht den Vorgaben der Norm entsprechen.

In der Literatur sind mitunter stark divergierende Angaben zum logarithmischen Reduktionsfaktor und der minimalen bakteriziden Konzentration von GO-Dispersionen zu finden, die anhand der jeweiligen spezifischen Versuchsbedingungen erklärt werden können. Die antibakterielle Aktivität von CNPs wurde u.a. mit der Partikelgröße und dem Oxidationsgrad in Zusammenhang gebracht [103, 104, 108, 117, 118]. Zudem hängt die Inaktivierungsrate von den getesteten Mikroorganismen ab [111]. Für humane Zelllinien wurden sowohl zytotoxische [112] als auch wachstumsstimulierende [113] Effekte beschrieben. Um eine mögliche Gefährdung durch Anreicherung von GO-Nanopartikeln im Permeat oder Retentat auszuschließen, müssen weitergehende Untersuchungen erfolgen (Nachweis der toxikologischen Unbedenklichkeit).

Im Gegensatz zur frei dispergierten Form konnte für oberflächengebundene GO-Nanopartikel kein ausgeprägter antimikrobieller Effekt nachgewiesen werden. Sowohl auf den unbeschichteten als auch auf den GO-modifizierten Membranoberflächen traten dichte bakterielle Beläge auf. Im direkten Kontakt mit GO-Nanopartikeln weisen zahlreiche Bakterienzellen eine kompromittierte Zellintegrität auf; ebenso ist der Anteil non-vitaler Bakterienzellen auf den beschichteten Membranen erhöht.

Kontaktaktive Beschichtungen beeinträchtigen, im Gegensatz zu wirkstofffreisetzen Systemen, das umgebende Medium nicht. Im oberflächengebundenen Zustand sind die Bewegungsfreiheitsgrade von GO stark limitiert. REM-Aufnahmen zeigen, dass die Nanopartikel horizontal auf der Membranoberfläche aufliegen. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit disruptiver Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikelkanten und den Mikroorganismen (Insertionstheorie) erheblich verringert. Die Ausbildung eines Konditionierungsfilms reduziert zudem die antimikrobielle Wirkung kontaktaktiver Beschichtungen. In der Folge bilden sich reife Biofilme mit dreidimensionalen Wachstumsstrukturen aus (vgl. Abb. 38d, Abschnitt 4.2.5). Bei genauerer Betrachtung der REM-Aufnahmen zeigt sich, dass die EPS-Produktion bei allen Proben gering ist. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit einer Publikation von Ueda und Saneoka [256], in der beschrieben wird, dass *P. protegens* die EPS-Bildung strikt regulieren kann. Unter dynamischen Kulturbedingungen zeigt das gramnegative Bakterium demnach nur eine schwach ausgeprägte EPS-Produktion [256].

Um die antimikrobielle Wirksamkeit von GO-Beschichtungen abschließend bewerten zu können, sind kontinuierliche Langzeitversuche unter anwendungsnahen Prüfbedingungen erforderlich.

Neben den Betriebsparametern der UO-Anlage (z.B. Druck, Turbulenz) sollte hierbei die Zusammensetzung realer Feedwässer (z.B. Salinität, Nährstoffverfügbarkeit, Zelldichte) verstärkt Berücksichtigung finden.

Wirkstofffreisetzende Beschichtungen auf Basis von Kupfer- und Silbernanopartikeln zeigen eine substantielle antimikrobielle Wirkung, die zu einer quantitativen Inhibierung der Biofilmbildung auf der Membranoberfläche führt. Durch die Freisetzung bioverfügbarer Metallkationen wird die Lebendzellzahl auch im Überstand der beschichteten Membranen erheblich reduziert. Zudem deuten Studien darauf hin, dass hydrophile Beschichtungen die Ablösung bakterieller Beläge verbessern können [20].

Für die goldbeschichteten Membranen wurde ein schwach ausgeprägter antimikrobieller Effekt nachgewiesen. Die bakterizide Wirkung von Goldnanopartikeln wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Die Datenlage reicht von einer statistisch signifikanten Biofilmhemmung [257] bis hin zu einer sehr schwachen oder fehlenden antibakteriellen Wirkung [258-260]. Der verglichen mit Silber und Kupfer schwach ausgeprägte antimikrobielle Effekt wird auf die Stabilität und Reaktionsträgheit von Gold zurückgeführt. Durch die geringe Löslichkeit von Goldnanopartikeln ist die Bioverfügbarkeit limitiert und die Wahrscheinlichkeit chemisch-biologischer Wechselwirkungen verringert [261]. Vorangegangene Studien haben gezeigt, dass die antimikrobielle Aktivität von der Partikelgröße abhängig ist [262]. Im Gegensatz zu Goldnanopartikeln weisen Goldnanocluster und ionische Komplexe demnach eine starke bakterizide Wirkung auf [258, 262]. Außerdem wurde berichtet, dass grampositive Bakterien empfindlicher auf Gold reagieren als gramnegative [263, 264].

Aus den Ergebnissen der diskontinuierlichen Bewuchsversuche lässt sich ableiten, dass ein korrelativer Zusammenhang zwischen der antimikrobiellen Wirksamkeit der MNP-Beschichtungen und deren Löslichkeit besteht. Die Freisetzung bioverfügbarer Metallkationen geht mit einer kontinuierlichen Degradation der Beschichtung einher, die im Fall von Silber und Kupfer bereits nach kurzen Versuchsintervallen zu erheblichen Materialverlusten führt. Um einen langfristigen antimikrobiellen Effekt zu erzielen, muss die Stabilität der Beschichtungen verbessert werden.

5.4 Technische und wirtschaftliche Einordnung

Hohe Investitions- und Betriebsausgaben (CAPEX/ OPEX) stellen ein wesentliches Hemmnis für die flächendeckende Implementierung von Meerwasserentsalzungsanlagen in Küstenregionen, die von Wasserknappheit betroffen sind, dar [265]. Aktuelle Forschungs- und Entwicklungsvorhaben

zielen darauf ab, den Energieverbrauch der UO, der den größten Anteil an den OPEX ausmacht, zu senken.

Biofoulingprozesse verursachen gravierende Funktionseinschränkungen, die finanzielle Mehraufwände u.a. für einen steigenden Energieverbrauch, ein vermindertes Produktionsvolumen, Reinigungschemikalien und Materialersatz nach sich ziehen. Ein vielversprechender Ansatz zur Bekämpfung der Biofilmbildung ist die Aufbringung antimikrobieller Beschichtungen. Durch die nachträgliche Oberflächenfunktionalisierung wird der etablierte Fertigungsprozess der UO-Kompositmembranen nicht beeinflusst.

Die Implementierung foulingresistenter Produktvarianten erfordert ein effizientes, skalierbares Herstellungsverfahren, das im industriellen Maßstab umsetzbar ist. Eine quantitative GO-Immobilisierung konnte durch eine photoreaktive, azidvermittelte Kopplung erzielt werden. Das in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Oberflächenmodifizierungsverfahren ist durch ein effizientes Prozessdesign gekennzeichnet, das eine kontinuierliche, einseitige Schichtabscheidung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren ermöglicht. Gegenüber herkömmlichen Beschichtungsverfahren [124-126] zeichnet sich die Methode durch kurze Prozesszeiten (180 s) und einen geringen Lösungsmitteldurchsatz aus. Zeitintensive Tauchbäder, die aus ökonomischen und technischen Gründen unerwünscht sind, werden vermieden. Durch den unspezifischen Insertionsmechanismus ist das Syntheseverfahren auf andere Anwendungsfelder und Substratmaterialien übertragbar. Nachteilig wirken sich die chemischen und physiologischen Stoffeigenschaften von Aziden (Reaktivität, Toxizität) aus, die mit speziellen Anforderungen an die Lagerungs- und Verarbeitungsbedingungen einhergehen.

Die thermische Kohlenstoffsublimation und die carbodiimidvermittelte GO-Immobilisierung sind mit einer geringen Abscheidungsrate und einem hohen Zeit- und Energieaufwand verbunden, so dass die Beschichtungsverfahren nicht wirtschaftlich umsetzbar sind.

Mittels plasmaunterstütztem Magnetronputtern konnten statistisch homogene MNP-Beschichtungen reproduzierbar abgeschieden werden. Das vakuumbasierte Beschichtungsverfahren zeichnet sich durch ein effizientes und ressourcenschonendes Prozessdesign aus, das grundsätzlich auch im industriellen Maßstab umsetzbar ist [266]. Die Schichteigenschaften konnten durch systematische Anpassung der Prozessbedingungen anwendungsbezogen optimiert werden. Grundvoraussetzung für den Einsatz von Vakuumtechnologien ist die Niederdruckstabilität des Trägermaterials, die im Fall der verwendeten Dünnschicht-Kompositmembranen durch eine Immersionsbehandlung (siehe Abschnitte 3.1.2, 4.1.2) gewährleistet werden kann.

Die Aufbringung antimikrobieller Beschichtungen generiert einen wirtschaftlichen Mehrwert, wenn steigende Produktions- und Vertriebskosten durch einen verringerten Energieverbrauch und eine erhöhte Produktlebensdauer ausgeglichen werden. Um die mittel- und langfristige Betriebseffizienz der modifizierten UO-Kompositmembranen prognostizieren zu können, müssen neben den Bewuchseigenschaften auch die Filtrationsleistung und die Schichtstabilität berücksichtigt werden.

Während GO im frei dispergierten Zustand einen exzellenten antimikrobiellen Effekt zeigt, wurde die Biofilmbildung auf den GO-beschichteten UO-Kompositmembranen nur geringfügig beeinträchtigt. Zudem wirkt sich die Beschichtung negativ auf die Durchflussrate der Membran aus, was ein vermindertes Produktionsvolumen zur Folge hat. Auf Basis der erhobenen experimentellen Daten wird die Betriebseffizienz der GO-beschichteten Membranen daher als unzureichend eingeschätzt.

Silber- und Kupfernanopartikel-Beschichtungen weisen eine starke antimikrobielle Wirkung auf, die zu einer quantitativen Inhibierung der Biofilmbildung auf der Membranoberfläche führt. Durch die hydrophilen Benetzungseigenschaften der Beschichtung wird die Filtrationsleistung der Membranen verbessert. Bei gleichbleibendem Energieaufwand kann auf diese Weise ein höherer Permeatdurchsatz erzielt werden. Eine große Herausforderung stellt die geringe Stabilität der MNP-Beschichtungen dar. Um einen langfristigen antimikrobiellen Effekt zu erzielen, muss die Schichtstabilität unter Beibehalt der bakteriziden Wirkung verbessert werden.

Bei einer intakten Membranstruktur ist die Anreicherung von Nanopartikeln und Metallkationen im Permeat unwahrscheinlich. Eine umfassende Risikobewertung ist im Sinne des Verbraucherschutzes jedoch unabdinglich. Nach Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP) wird GO bisher nicht als Gefahrstoff eingestuft, Silbernanopartikel gelten dagegen als langfristig gewässergefährdend (Kategorie 2) [267, 268]. Unter ökologischen Gesichtspunkten sind differenzierte Strategien für die Aufbereitung und Entsorgung des Retentats erforderlich.

Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass die betrachteten Beschichtungssysteme dem eingangs formulierten Anforderungsprofil nicht vollumfänglich gerecht werden und auf dem derzeitigen Entwicklungsstand nicht wirtschaftlich umsetzbar sind. Forschungsansätze zur Bewältigung bestehender Herausforderungen werden im nachfolgenden Abschnitt 6 vorgestellt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Promotionsarbeit war die Entwicklung nanopartikelbasierter Beschichtungen für die antimikrobielle Funktionalisierung von Dünnschicht-Kompositmembranen. Auf der Grundlage carbodiimid- und azidgestützter Biokonjugationstechniken wurden mehrstufige Beschichtungsverfahren konzipiert, um kontaktaktive GO-Nanopartikel kovalent zu binden. Neben nasschemischen Kopplungsstrategien wurden erstmals auch vakuumbasierte Beschichtungsverfahren systematisch für Membrananwendungen erprobt. Mittels plasmaunterstütztem Magnetronspütern wurden Silber-, Kupfer- und Goldnanopartikel auf kommerziell erhältlichen UO-Kompositmembranen abgeschieden.

Die modifizierten Membranen wurden einer anwendungsorientierten Leistungsprüfung unterzogen. Die morphologischen und chemischen Eigenschaften der Nanopartikelbeschichtungen wurden mittels bildgebender (REM, AFM) und spektroskopischer Verfahren (XPS, EDX) charakterisiert. Die antimikrobielle Wirksamkeit der Nanopartikelbeschichtungen gegen das gramnegative Bakterium *P. protegens* wurde anhand diskontinuierlicher Bewuchsversuche bewertet. Ferner wurden die Filtrationsleistung und die Schichtstabilität der modifizierten Membranen getestet.

Oberflächenfunktionalisierung und -charakterisierung. Nichtthermische Plasmen wurden als Vorconditionierungsschritt für die nasschemische Funktionalisierung der Membranoberfläche (siehe Abschnitt 3.2.2) erprobt. Durch die DBE-Aktivierung erhöht sich der Anteil polarer Molekülendgruppen (z.B. -OH, -COOH), die als spezifische Bindungsstellen für eine nachfolgende Funktionalisierung dienen können. Zwischen den Behandlungsparametern der Anlage (z.B. Elektrodenabstand, Energiedosis) und der Effizienz der Oberflächenaktivierung, gemessen am prozentualen Sauerstoffanteil auf der Membranoberfläche (O At.-%), konnte ein korrelativer Zusammenhang nachgewiesen werden. Mit steigender Behandlungsdauer nehmen adverse Effekte (z.B. Quervernetzung, Ätzung) zu. Die Prozessparameter müssen daher zugunsten einer effizienten und möglichst schonenden Oberflächenaktivierung optimiert werden, die den materialspezifischen Anforderungen gerecht wird.

Nach der Methode von Perreault et al. [124] (Abschnitte 3.2.2 und 4.2.3), die auf einer carbodiimidgestützten Vernetzung beruht, wurde nur eine unzureichende GO-Immobilisierung auf der Membranoberfläche erzielt.

Die erzeugten Beschichtungen sind durch ein inhomogenes Erscheinungsbild und einen geringen Bedeckungsgrad gekennzeichnet (vgl. Abb. 29, Abschnitt 4.2.3). Die mehrlagige, rigide Struktur der Nanopartikel deutet zudem auf eine unzureichende Exfoliation hin.

Eine quantitative GO-Immobilisierung wurde hingegen durch azidvermittelte Kopplung erzielt. Nach dem in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Syntheseverfahren wurden statistisch-homogene CNP-Beschichtungen auf der Oberfläche von Dünnschicht-Kompositmembranen abgeschieden. Der Bedeckungsgrad kann über die GO-Konzentration der Beschichtungslösung und die Anzahl der Beschichtungszyklen reproduzierbar variiert werden. Das Prozessdesign zeichnet sich durch kurze Behandlungszeiten und einen geringen Lösungsmitteldurchsatz aus.

Als technisch anspruchsvolle Alternative zu nasschemischen Beschichtungsverfahren wurde die Abscheidung von Graphen mittels thermischer Kohlenstoffsublimation erprobt. Experimentell wurde eine Abscheiderate von $0,04 \text{ \AA}/\text{min}$ ermittelt, die für eine quantitative Schichtaufbringung im industriellen Maßstab unzureichend ist. Darüber hinaus kann eine thermische Beeinträchtigung des Substrates nicht ausgeschlossen werden.

Mittels plasmaunterstütztem Magnetronputtern konnten homogene MNP-Beschichtungen reproduzierbar abgeschieden werden. Die Abscheidungsrate kann über die Betriebsparameter der Anlage (z.B. Beschichtungsdauer, Leistung, Target-Substrat-Abstand) präzise reguliert werden. Durch geeignete Vorbehandlungsverfahren können vakuumbasierte Beschichtungstechnologien unter Erhalt der Membranperformance eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit wurden neue Verfahren entwickelt und erprobt, um die Trocknungsbeständigkeit von UO-Kompositmembranen zu verbessern. Als vielversprechende Methode hat sich dabei insbesondere die Immersionsbehandlung in PBS-Lösung (siehe Abschnitt 3.1.2) erwiesen.

Leistungsprüfung beschichteter UO-Kompositmembranen. In wässriger Lösung dispergierte GO-Nanopartikel ($c_{\text{GO}} = 20 \text{ \mu g/mL} - 200 \text{ \mu g/mL}$) weisen eine exzellente antimikrobielle Wirkung auf. Unter den in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Testbedingungen wurde für GO-Konzentrationen $\geq 100 \text{ \mu g/mL}$ eine vollständige Unterdrückung des Bakterienwachstums in der Prüfkultur verzeichnet. Bezogen auf den Referenzwert entspricht dies einem logarithmischen Reduktionsfaktor $> 5,5$.

Demgegenüber konnte für GO-Beschichtungen kein ausgeprägter antimikrobieller Effekt nachgewiesen werden. Im oberflächengebundenen Zustand sind die Bewegungsfreiheitsgrade von GO stark limitiert. Daneben trägt auch die horizontale Ausrichtung der GO-Nanopartikel auf der Membranoberfläche dazu bei, dass die Wahrscheinlichkeit kontaktbasierter Wechselwirkungen

verringert wird. Die Verblockung der aktiven Separationsschicht bedingt zudem eine Verminderung der Permeabilität, die sich nachteilig auf die Betriebseffizienz der Membranen auswirkt.

Neben GO wurde auch für die goldbeschichteten UO-Kompositmembranen eine Abnahme der Filtrationskapazität verzeichnet. Unter den in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Beschichtungsbedingungen bildet Gold dreidimensionale, perkolierende Nanostrukturen aus, die mit einem hohen Bedeckungsgrad assoziiert sind und die Verblockung der Membranoberfläche begünstigen. Die hydrophilen Benetzungseigenschaften der betrachteten MNP-Beschichtungen wirken sich indes grundsätzlich positiv auf die Filtrationsleistung der Membranen aus. Verglichen mit Referenzproben gleicher Charge konnte für silberbeschichtete Membranen eine reproduzierbare Zunahme des Permeatdurchsatzes verzeichnet werden.

Wirkstofffreisetzende Beschichtungen auf Basis von Kupfer- und Silbernanopartikeln zeigen eine substantielle antimikrobielle Wirkung, die zu einer quantitativen Inhibierung der Biofilmbildung auf der Membranoberfläche führt. Im Gegensatz zu kontaktaktiven Beschichtungssystemen ist die bakterizide Wirkung von MNPs nicht auf die Membranoberfläche beschränkt und führt auch im Überstand der modifizierten Membranen zu einer erheblichen Verringerung der Lebendzellzahl. Aus den Ergebnissen der mikrobiologischen Untersuchung lässt sich ein korrelativer Zusammenhang zwischen der antimikrobiellen Wirkung und der Löslichkeit ableiten. Die Freisetzung bioverfügbarer Metallkationen geht mit einer kontinuierlichen Degradation der Beschichtung einher, die im Fall von Silber und Kupfer bereits nach kurzen Versuchsintervallen zu erheblichen Materialverlusten führt. Demgegenüber weisen Goldnanopartikel eine verhältnismäßig hohe chemische Stabilität auf, die mit einer schwachen antimikrobiellen Wirkung verbunden ist.

Ausblick. Die beschriebenen Oberflächenmodifizierungsverfahren sind durch ein effizientes und ressourcenschonendes Prozessdesign gekennzeichnet, das in einen (halb-) kontinuierlichen Fertigungsprozess integriert werden kann. Aufgrund bestehender Funktionseinschränkungen ist das Potenzial für eine industrielle Umsetzung auf dem derzeitigen Entwicklungsstand jedoch gering.

Um eine langfristige antimikrobielle Wirkung zu erzielen, muss die Stabilität der MNP-Beschichtungen verbessert werden. Vorangegangene Studien haben gezeigt, dass die Löslichkeit von Silbernanopartikeln durch eine Passivierung erheblich verringert werden kann [153].

Neben Cystein [153] wurden u.a. Polyvinylpyrrolidon [269], Trinatriumcitrat [269] und Chitosan [270] erfolgreich als Stabilisatoren (en. capping agents) eingesetzt, die die Aggregation und Koagulation von Nanopartikeln in kolloidalen Systemen verhindern. Hierbei gilt zu beachten, dass die

Verbesserung der Nanopartikelstabilität mit einer Verminderung der Bioverfügbarkeit einhergeht [153]. Biofunktionalität und Schichtstabilität müssen daher im Sinne eines tragfähigen Kompromisses gegeneinander abgewogen werden.

Neben der Partikelgröße [103, 108, 117, 118] und der Konzentration ist die antimikrobielle Wirkung von GO auch von der Art der Exposition abhängig [271]. Während wässrige GO-Dispersionen einen starken antimikrobiellen Effekt zeigen, ist das im oberflächengebundenen Zustand nicht der Fall. Nach Lu et al. [272] korreliert die bakterizide Wirkung von GO mit der räumlichen Orientierung der Partikel. Durch eine kontrollierte vertikale Ausrichtung der Partikel im Polymersubstrat kann eine Verbesserung der antimikrobiellen Aktivität erzielt werden [272]. Da weitreichende Anpassungen im Produktionsprozess erforderlich sind, stellt die Einarbeitung von antimikrobiellen Wirkstoffen in das Trägermaterial (hier: UO-Membran) eine technische Herausforderung dar. Sofern die Aufbringung von Beschichtungen weiterverfolgt werden soll, ist zu prüfen, inwieweit die Vernetzerlänge Einfluss auf die bakterizide Wirkung von GO hat. Die verwendeten Zero-Length-Crosslinker begünstigen die horizontale Ausrichtung der Nanopartikel auf der Membranoberfläche. Mit steigender Vernetzerlänge erhöhen sich die Bewegungsfreiheitsgrade von GO, was sich positiv auf die antimikrobielle Aktivität auswirken könnte.

Um die Betriebseffizienz der modifizierten UO-Kompositmembranen abschließend bewerten zu können, sind Langzeit-Filtrationsversuche unter anwendungsnahen Prüfbedingungen (z.B. Druck, Turbulenz, Feedwasserzusammensetzung) erforderlich. Vorangegangene Studien haben gezeigt, dass grampositive und -negative Bakterien unterschiedlich sensitiv auf bakterizide Nanopartikelbeschichtungen reagieren [111, 263, 264]. In mikrobiologische Langzeitstudien sollten daher auch grampositive Bakterien einbezogen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] United Nations (2010). United Nations General Assembly Resolution A/RES/64/292; July 2010. The human right to water and sanitation. Abgerufen am 02.03.2022, <https://undocs.org/A/RES/64/292>.
- [2] United Nations (2015). United Nations General Assembly Resolution A/RES/70/1; September 2015. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. Abgerufen am 03.03.2022, <https://undocs.org/A/RES/70/1>.
- [3] World Health Organization (2021). Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2020: five years into the SDGs. Abgerufen am 03.03.2022, <https://www.who.int/publications/i/item/9789240030848>.
- [4] BORETTI, A. & ROSA, L. (2019). Reassessing the projections of the world water development report. *NPJ Clean Water* **2** (1), 1-6.
- [5] United Nations (2018). The United Nations World Water Development Report 2018; March 2018. Nature-based Solutions for Water. Abgerufen am 03.03.2022, <https://www.undp.org/publications/nature-based-solutions-water>.
- [6] SCHEWE, J., HEINKE, J., GERTEN, D., HADDELAND, I., ARNELL, N.W., CLARK, D.B., DANKERS, R., EISNER, S., FEKETE, B.M. & COLÓN-GONZÁLEZ, F.J. (2014). Multimodel assessment of water scarcity under climate change. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111** (9), 3245-3250.
- [7] GUDE, V.G. (2017). Desalination and water reuse to address global water scarcity. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **16** (4), 591-609.
- [8] ATKINSON, S. (2020). Low-energy desalination system has the potential to mitigate the effects of water shortages across the Middle East. *Membrane Technology* **2020** (4), 8-9.
- [9] SHRIVASTAVA, A. & STEVENS, D. Energy efficiency of reverse osmosis. In: *Sustainable Desalination Handbook*. Seiten: 25-54. GUDE, V.G. (Ed.) Elsevier, 2018.
- [10] Frost & Sullivan (2015). Analysis of Global Desalination Market; September 2015. Increasing Global Water Scarcity Owing to Rapid Industrialisation and Urbanisation Fuels Market Growth. Abgerufen am 27.03.2020, <https://store.frost.com/analysis-of-global-desalination-market-9832.html>.
- [11] KUMAR, S. & DESHMUKH, R. (2019). Allied Market Research Report A01305; September 2019. Reverse Osmosis Membrane Market. Abgerufen am 20.05.2022, <https://www.alliedmarketresearch.com/reverse-osmosis-membrane-market>.

- [12] SHALABY, S., SHARSHIR, S.W., KABEEL, A., KANDEAL, A., ABOSHEIASHA, H., ABDELGAIED, M., HAMED, M.H. & YANG, N. (2022). Reverse osmosis desalination systems powered by solar energy: Preheating techniques and brine disposal challenges–A detailed review. *Energy Conversion and Management* **251**, 114971.
- [13] LIM, Y.J., GOH, K., KURIHARA, M. & WANG, R. (2021). Seawater desalination by reverse osmosis: Current development and future challenges in membrane fabrication–A review. *Journal of Membrane Science* **629**, 119292.
- [14] KIM, J., PARK, K., YANG, D.R. & HONG, S. (2019). A comprehensive review of energy consumption of seawater reverse osmosis desalination plants. *Applied Energy* **254**, 113652.
- [15] MITO, M.T., MA, X., ALBUFLASA, H. & DAVIES, P.A. (2019). Reverse osmosis (RO) membrane desalination driven by wind and solar photovoltaic (PV) energy: state of the art and challenges for large-scale implementation. *Renewable and sustainable energy reviews* **112**, 669-685.
- [16] GOH, P., ZULHAIRUN, A., ISMAIL, A. & HILAL, N. (2019). Contemporary antibiofouling modifications of reverse osmosis desalination membrane: A review. *Desalination* **468**, 114072.
- [17] BAKER, R.W. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [18] LARSON, R., CADOTTE, J. & PETERSEN, R. (1981). The FT-30 seawater reverse osmosis membrane-element test results. *Desalination* **38**, 473-483.
- [19] CADOTTE, J.E. (1981). Interfacially synthesized reverse osmosis membrane (US4277344A). <https://patents.google.com/patent/US4277344A/en>.
- [20] HIRSCH, U. (2015). Antifouling-Funktionalisierung von Kompositmembranen zur Reversosmose durch Plasmaprozesse und radikalische Polymerisation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [21] JIN, Y., LIANG, S., WU, Z., CAI, Z. & ZHAO, N. (2014). Simulating the growth process of aromatic polyamide layer by monomer concentration controlling method. *Applied surface science* **314**, 286-291.
- [22] ZEDDA, K., LIPNIZKI, J. & OGIER, J. Evaluation of Transport Process and Projection Studies of Highly-Crosslinked Seawater Reverse-Osmosis Membrane. The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse 2015, San Diego, CA, USA.
- [23] NILSSON, M., TRÄGÅRDH, G. & ÖSTERGREN, K. (2006). The influence of sodium chloride on mass transfer in a polyamide nanofiltration membrane at elevated temperatures. *Journal of Membrane Science* **280** (1-2), 928-936.

- [24] PACHECO, F., SOUGRAT, R., REINHARD, M., LECKIE, J.O. & PINNAU, I. (2016). 3D visualization of the internal nanostructure of polyamide thin films in RO membranes. *Journal of Membrane Science* **501**, 33-44.
- [25] ZEDDA, K., LIPNIZKI, J., ADAMS, B., LAU, D. & SHARPE, A.D. Long-term case study on highly-crosslinked Lewabrane® reverse osmosis membrane. Singapore International Water Week 2014, Water Convention 2014.
- [26] SARBOLOUKI, M.N. & MILLER, I.F. (1973). On pore flow models for reverse osmosis desalination. *Desalination* **12** (3), 343-359.
- [27] KEDEM, O. & KATCHALSKY, A. (1958). Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes. *Biochimica et Biophysica Acta* **27**, 229-246.
- [28] DRESNER, L. (1972). Some remarks on the integration of the extended Nernst-Planck equations in the hyperfiltration of multicomponent solutions. *Desalination* **10** (1), 27-46.
- [29] BARGEMAN, G., VOLLENBROEK, J., STRAATSMA, J., SCHROËN, C. & BOOM, R. (2005). Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention. *Journal of Membrane Science* **247** (1-2), 11-20.
- [30] WIJMANS, J.G. & BAKER, R.W. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science* **107** (1-2), 1-21.
- [31] FUJIOKA, T., OSHIMA, N., SUZUKI, R., PRICE, W.E. & NGHIEM, L.D. (2015). Probing the internal structure of reverse osmosis membranes by positron annihilation spectroscopy: Gaining more insight into the transport of water and small solutes. *Journal of Membrane Science* **486**, 106-118.
- [32] SHEN, M., KETEN, S. & LUEPTOW, R.M. (2016). Rejection mechanisms for contaminants in polyamide reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* **509**, 36-47.
- [33] LANXESS Deutschland GmbH (2012). Principles of Reverse Osmosis Membrane Separation. Abgerufen am 23.03.2020, <https://studylib.net/doc/8106122/lewabrane--principles-of-reverse-osmosis-membrane>.
- [34] FLEMMING, H.-C. *Biofouling bei Membranprozessen*. Springer, 2013.
- [35] JAFARI, M., VANOPPEN, M., VAN AGTMAAL, J., CORNELISSEN, E., VROUWENVELDER, J.S., VERLIEFDE, A., VAN LOOSDRECHT, M. & PICIOREANU, C. (2021). Cost of fouling in full-scale reverse osmosis and nanofiltration installations in the Netherlands. *Desalination* **500**, 114865.
- [36] BEN-DOV, E., BEN-DAVID, E., MESSALEM, R., HERZBERG, M. & KUSHMARO, A. (2016). Biofilm formation on RO membranes: the impact of seawater pretreatment. *Desalination and Water Treatment* **57** (11), 4741-4748.
- [37] AL ASHHAB, A., GILLOR, O. & HERZBERG, M. (2014). Biofouling of reverse-osmosis membranes under different shear rates during tertiary wastewater desalination: Microbial community composition. *Water research* **67**, 86-95.

- [38] KARABELAS, A.J. (2014). Key issues for improving the design and operation of spiral-wound membrane modules in desalination plants. *Desalination and Water Treatment* **52** (10-12), 1820-1832.
- [39] HAIDARI, A., HEIJMAN, S. & VAN DER MEER, W. (2018). Optimal design of spacers in reverse osmosis. *Separation and Purification Technology* **192**, 441-456.
- [40] FORTUNATO, L., JEONG, S. & LEIKNES, T. (2017). Time-resolved monitoring of biofouling development on a flat sheet membrane using optical coherence tomography. *Scientific reports* **7** (1), 1-9.
- [41] HU, Z., ANTONY, A., LESLIE, G. & LE-CLECH, P. (2014). Real-time monitoring of scale formation in reverse osmosis using electrical impedance spectroscopy. *Journal of Membrane Science* **453**, 320-327.
- [42] VITZILAIYOU, E., STOICA, I.M. & KNØCHEL, S. (2019). Microbial biofilm communities on Reverse Osmosis membranes in whey water processing before and after cleaning. *Journal of Membrane Science* **587**, 117174.
- [43] YU, T., MENG, L., ZHAO, Q.-B., SHI, Y., HU, H.-Y. & LU, Y. (2017). Effects of chemical cleaning on RO membrane inorganic, organic and microbial foulant removal in a full-scale plant for municipal wastewater reclamation. *Water research* **113**, 1-10.
- [44] DONLAN, R.M. (2002). Biofilms: microbial life on surfaces. *Emerging infectious diseases* **8** (9), 881.
- [45] QUAY, A.N., TONG, T., HASHMI, S.M., ZHOU, Y., ZHAO, S. & ELIMELECH, M. (2018). Combined organic fouling and inorganic scaling in reverse osmosis: role of protein-silica interactions. *Environmental science & technology* **52** (16), 9145-9153.
- [46] TENG, J., ZHANG, H., LIN, H., WANG, J., MENG, F., WANG, Y. & LU, M. (2022). Synergistic fouling behaviors and thermodynamic mechanisms of proteins and polysaccharides in forward osmosis: The unique role of reverse solute diffusion. *Desalination* **536**, 115850.
- [47] ASHFAQ, M.Y., AL-GHOUTI, M.A., AL DISI, Z.A. & ZOUARI, N. (2020). Interaction of seawater microorganisms with scalants and antiscalants in reverse osmosis systems. *Desalination* **487**, 114480.
- [48] DUNNE JR, W.M. (2002). Bacterial adhesion: seen any good biofilms lately? *Clinical microbiology reviews* **15** (2), 155-166.
- [49] SANTOS, A.L.S.D., GALDINO, A.C.M., MELLO, T.P.D., SOUZA RAMOS, L.D., BRANQUINHA, M.H., BOLOGNESE, A.M., COLUMBANO NETO, J. & ROUDBARY, M. (2018). What are the advantages of living in a community? A microbial biofilm perspective! *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz* **113**.
- [50] CIOFU, O., MOSER, C., JENSEN, P.Ø. & HØIBY, N. (2022). Tolerance and resistance of microbial biofilms. *Nature Reviews Microbiology*, 1-15.

- [51] MADDAH, H. & CHOGLA, A. (2017). Biofouling in reverse osmosis: phenomena, monitoring, controlling and remediation. *Applied Water Science* **7** (6), 2637-2651.
- [52] GUTIERREZ, L., AUBRY, C., LINARES, R.V. & CROUE, J.-P. (2015). Natural organic matter interactions with polyamide and polysulfone membranes: formation of conditioning film. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **477**, 1-8.
- [53] LORITE, G.S., RODRIGUES, C.M., DE SOUZA, A.A., KRANZ, C., MIZAIKOFF, B. & COTTA, M.A. (2011). The role of conditioning film formation and surface chemical changes on *Xylella fastidiosa* adhesion and biofilm evolution. *Journal of colloid and interface science* **359** (1), 289-295.
- [54] HWANG, G., KANG, S., EL-DIN, M.G. & LIU, Y. (2012). Impact of conditioning films on the initial adhesion of *Burkholderia cepacia*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **91**, 181-188.
- [55] TALLURI, S.N., WINTER, R.M. & SALEM, D.R. (2020). Conditioning film formation and its influence on the initial adhesion and biofilm formation by a cyanobacterium on photobioreactor materials. *Biofouling* **36** (2), 183-199.
- [56] MARSHALL, K. & BLAINEY, B.L. Role of bacterial adhesion in biofilm formation and biocorrosion. In: *Biofouling and biocorrosion in industrial water systems*. Seiten: 29-46. FLEMMING, H.-C. & GEESEY, G.G. (Eds.) Springer, 1991.
- [57] BERNE, C., ELLISON, C.K., DUCRET, A. & BRUN, Y.V. (2018). Bacterial adhesion at the single-cell level. *Nature Reviews Microbiology* **16** (10), 616-627.
- [58] DEEPIKA, G. & CHARALAMPOPOULOS, D. (2010). Surface and adhesion properties of lactobacilli. *Advances in applied microbiology* **70**, 127-152.
- [59] DANTAS, L.C.D.M., SILVA-NETO, J.P.D., DANTAS, T.S., NAVES, L.Z., DAS NEVES, F.D. & DA MOTA, A.S. (2016). Bacterial adhesion and surface roughness for different clinical techniques for acrylic polymethyl methacrylate. *International journal of dentistry* **2016**.
- [60] VRIJENHOEK, E.M., HONG, S. & ELIMELECH, M. (2001). Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **188** (1), 115-128.
- [61] YUAN, Y., HAYS, M.P., HARDWIDGE, P.R. & KIM, J. (2017). Surface characteristics influencing bacterial adhesion to polymeric substrates. *RSC advances* **7** (23), 14254-14261.
- [62] MARSHALL, K.C. Mechanisms of bacterial adhesion at solid-water interfaces. In: *Bacterial Adhesion*. Seiten: 133-161. SAVAGE, D.C. & FLETCHER, M. (Eds.) Springer, 1985.
- [63] PICIOREANU, C., VAN LOOSDRECHT, M.C. & HEIJNEN, J.J. (2000). Effect of diffusive and convective substrate transport on biofilm structure formation: A two-dimensional modeling study. *Biotechnology and bioengineering* **69** (5), 504-515.
- [64] SOLANO, C., ECHEVERZ, M. & LASA, I. (2014). Biofilm dispersion and quorum sensing. *Current opinion in microbiology* **18**, 96-104.

- [65] RENDUELES, O. & GHIGO, J.-M. (2012). Multi-species biofilms: how to avoid unfriendly neighbors. *FEMS microbiology reviews* **36** (5), 972-989.
- [66] FLEMMING, H.-C., WINGENDER, J., SZEWZYK, U., STEINBERG, P., RICE, S.A. & KJELLEBERG, S. (2016). Biofilms: an emergent form of bacterial life. *Nature Reviews Microbiology* **14** (9), 563-575.
- [67] BAKER, J. & DUDLEY, L. (1998). Biofouling in membrane systems-a review. *Desalination* **118** (1-3), 81-89.
- [68] WILHELM, M.J., GH, M.S., WU, T., LI, Y., CHANG, C.-M., MA, J. & DAI, H.-L. (2021). Determination of bacterial surface charge density via saturation of adsorbed ions. *Biophysical Journal* **120** (12), 2461-2470.
- [69] NGUYEN, T., RODDICK, F.A. & FAN, L. (2012). Biofouling of water treatment membranes: a review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures. *Membranes* **2** (4), 804-840.
- [70] SHAFI, H.Z., WANG, M., GLEASON, K.K. & KHAN, Z. (2020). Synthesis of surface-anchored stable zwitterionic films for inhibition of biofouling. *Materials Chemistry and Physics* **239**, 121971.
- [71] SAEKI, D., TANIMOTO, T. & MATSUYAMA, H. (2014). Anti-biofouling of polyamide reverse osmosis membranes using phosphorylcholine polymer grafted by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Desalination* **350**, 21-27.
- [72] JARAMILLO, H., BOO, C., HASHMI, S.M. & ELIMELECH, M. (2021). Zwitterionic coating on thin-film composite membranes to delay gypsum scaling in reverse osmosis. *Journal of Membrane Science* **618**, 118568.
- [73] SHAFI, H.Z., KHAN, Z., YANG, R. & GLEASON, K.K. (2015). Surface modification of reverse osmosis membranes with zwitterionic coating for improved resistance to fouling. *Desalination* **362**, 93-103.
- [74] CHOUDHURY, R.R., GOHIL, J.M., MOHANTY, S. & NAYAK, S.K. (2018). Antifouling, fouling release and antimicrobial materials for surface modification of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Materials Chemistry A* **6** (2), 313-333.
- [75] ZHANG, Y., WAN, Y., GUO, M., PAN, G., SHI, H., YAO, X. & LIU, Y. (2019). Surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by cation complexation for antifouling. *Journal of Polymer Research* **26** (3), 1-12.
- [76] LIU, C., GUO, Y., ZHOU, Y., YANG, B., XIAO, K. & ZHAO, H.-Z. (2022). High-hydrophilic and antifouling reverse osmosis membrane prepared based an unconventional radiation method for pharmaceutical plant effluent treatment. *Separation and Purification Technology* **280**, 119838.
- [77] KARKHANECHI, H., TAKAGI, R. & MATSUYAMA, H. (2014). Biofouling resistance of reverse osmosis membrane modified with polydopamine. *Desalination* **336**, 87-96.

- [78] GUO, H., YAO, Z., WANG, J., YANG, Z., MA, X. & TANG, C.Y. (2018). Polydopamine coating on a thin film composite forward osmosis membrane for enhanced mass transport and antifouling performance. *Journal of Membrane Science* **551**, 234-242.
- [79] BUCS, S.S., LINARES, R.V., FARHAT, N., MATIN, A., KHAN, Z., VAN LOOSDRECHT, M.C., YANG, R., WANG, M., GLEASON, K.K. & KRUIHOF, J.C. (2017). Coating of reverse osmosis membranes with amphiphilic copolymers for biofouling control. *Desalination and Water Treatment* **68**, 1-11.
- [80] LOW, S.-C. & NG, Q.-H. Progress of stimuli responsive membranes in water treatment. In: *Advanced Nanomaterials for Membrane Synthesis and its Applications*. Seiten: 69-99. LAU, W.-J., ISMAIL, A.F., ISLOOR, A. & AL-AHMED, A. (Eds.) Elsevier, 2019.
- [81] THÉRIEN-AUBIN, H., CHEN, L. & OBER, C.K. (2011). Fouling-resistant polymer brush coatings. *Polymer* **52** (24), 5419-5425.
- [82] HIRSCH, U., RUEHL, M., TEUSCHER, N. & HEILMANN, A. (2018). Antifouling coatings via plasma polymerization and atom transfer radical polymerization on thin film composite membranes for reverse osmosis. *Applied surface science* **436**, 207-216.
- [83] BODNER, E.J., KANDIYOTE, N.S., LUTSKIY, M.-Y., ALBADA, H.B., METZLER-NOLTE, N., UHL, W., KASHER, R. & ARNUSCH, C.J. (2016). Attachment of antimicrobial peptides to reverse osmosis membranes by Cu (I)-catalyzed 1, 3-dipolar alkyne–azide cycloaddition. *RSC advances* **6** (94), 91815-91823.
- [84] MATIN, A., SHAFI, H., WANG, M., KHAN, Z., GLEASON, K. & RAHMAN, F. (2016). Reverse osmosis membranes surface-modified using an initiated chemical vapor deposition technique show resistance to alginate fouling under cross-flow conditions: filtration & subsequent characterization. *Desalination* **379**, 108-117.
- [85] ZHANG, Q., ZHANG, C., XU, J., NIE, Y., LI, S. & ZHANG, S. (2016). Effect of poly (vinyl alcohol) coating process conditions on the properties and performance of polyamide reverse osmosis membranes. *Desalination* **379**, 42-52.
- [86] WU, S., XING, J., ZHENG, C., XU, G., ZHENG, G. & XU, J. (1997). Plasma modification of aromatic polyamide reverse osmosis composite membrane surface. *Journal of applied polymer science* **64** (10), 1923-1926.
- [87] MERENDA, A., LIGNERIS, E.D., SEARS, K., CHAFFRAIX, T., MAGNIEZ, K., CORNU, D., SCHÜTZ, J.A. & DUMÉE, L.F. (2016). Assessing the temporal stability of surface functional groups introduced by plasma treatments on the outer shells of carbon nanotubes. *Scientific reports* **6** (1), 1-12.
- [88] SHARMA, R., HOLCOMB, E., TRIGWELL, S. & MAZUMDER, M. (2007). Stability of atmospheric-pressure plasma induced changes on polycarbonate surfaces. *Journal of Electrostatics* **65** (4), 269-273.

- [89] KRUMM, C. & TILLER, J.C. (2014). Kontaktaktiv oder durch Biozide. *Nachrichten aus der Chemie* **62** (10), 984-987.
- [90] FRANCOLINI, I., VUOTTO, C., PIOZZI, A. & DONELLI, G. (2017). Antifouling and antimicrobial biomaterials: an overview. *Apmis* **125** (4), 392-417.
- [91] PRICE, J., TENCER, A., ARM, D. & BOHACH, G. (1996). Controlled release of antibiotics from coated orthopedic implants. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials* **30** (3), 281-286.
- [92] SALEEM, H. & ZAIDI, S.J. (2020). Nanoparticles in reverse osmosis membranes for desalination: A state of the art review. *Desalination* **475**, 114171.
- [93] TISCHER, M., PRADEL, G., OHLSEN, K. & HOLZGRABE, U. (2012). Quaternary ammonium salts and their antimicrobial potential: targets or nonspecific interactions? *ChemMedChem* **7** (1), 22-31.
- [94] XUE, Y., XIAO, H. & ZHANG, Y. (2015). Antimicrobial polymeric materials with quaternary ammonium and phosphonium salts. *International journal of molecular sciences* **16** (2), 3626-3655.
- [95] European Commission. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (32011H0696, 2018). Official Journal of the European Union (2011/696/EU). European Commission, 2018.
- [96] BHUNIA, S.K., SAHA, A., MAITY, A.R., RAY, S.C. & JANA, N.R. (2013). Carbon nanoparticle-based fluorescent bioimaging probes. *Scientific reports* **3** (1), 1473.
- [97] MOSTAFAVI, E. & ZARE, H. (2022). Carbon-based nanomaterials in gene therapy. *OpenNano*, 100062.
- [98] KIM, M., JANG, J. & CHA, C. (2017). Carbon nanomaterials as versatile platforms for theranostic applications. *Drug Discovery Today* **22** (9), 1430-1437.
- [99] MOHAMMED, H., KUMAR, A., BEKYAROVA, E., AL-HADEETHI, Y., ZHANG, X., CHEN, M., ANSARI, M.S., COCHIS, A. & RIMONDINI, L. (2020). Antimicrobial mechanisms and effectiveness of graphene and graphene-functionalized biomaterials. A scope review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* **8**, 465.
- [100] ZHANG, P., GUO, Z., CHEN, C. & LYNCH, I. (2022). Uncertainties in the antibacterial mechanisms of graphene family materials. *Nano Today* **43**, 101436.
- [101] HU, W., PENG, C., LUO, W., LV, M., LI, X., LI, D., HUANG, Q. & FAN, C. (2010). Graphene-based antibacterial paper. *ACS nano* **4** (7), 4317-4323.
- [102] AKHAVAN, O. & GHADERI, E. (2010). Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria. *ACS nano* **4** (10), 5731-5736.
- [103] ZOU, X., ZHANG, L., WANG, Z. & LUO, Y. (2016). Mechanisms of the antimicrobial activities of graphene materials. *Journal of the american chemical society* **138** (7), 2064-2077.

- [104] LIU, S., ZENG, T.H., HOFMANN, M., BURCOMBE, E., WEI, J., JIANG, R., KONG, J. & CHEN, Y. (2011). Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS nano* **5** (9), 6971-6980.
- [105] TU, Y., LV, M., XIU, P., HUYNH, T., ZHANG, M., CASTELLI, M., LIU, Z., HUANG, Q., FAN, C. & FANG, H. (2013). Destructive extraction of phospholipids from Escherichia coli membranes by graphene nanosheets. *Nature nanotechnology* **8** (8), 594-601.
- [106] LI, J., WANG, G., ZHU, H., ZHANG, M., ZHENG, X., DI, Z., LIU, X. & WANG, X. (2014). Antibacterial activity of large-area monolayer graphene film manipulated by charge transfer. *Scientific reports* **4** (1), 1-8.
- [107] GURUNATHAN, S., HAN, J.W., DAYEM, A.A., EPPAKAYALA, V. & KIM, J.-H. (2012). Oxidative stress-mediated antibacterial activity of graphene oxide and reduced graphene oxide in Pseudomonas aeruginosa. *International journal of nanomedicine* **7**, 5901.
- [108] PERREAULT, F., DE FARIA, A.F., NEJATI, S. & ELIMELECH, M. (2015). Antimicrobial properties of graphene oxide nanosheets: why size matters. *ACS nano* **9** (7), 7226-7236.
- [109] ROMERO-VARGAS CASTRILLÓN, S., PERREAULT, F.O., DE FARIA, A.F. & ELIMELECH, M. (2015). Interaction of graphene oxide with bacterial cell membranes: insights from force spectroscopy. *Environmental Science & Technology Letters* **2** (4), 112-117.
- [110] CARPIO, I.E.M., SANTOS, C.M., WEI, X. & RODRIGUES, D.F. (2012). Toxicity of a polymer-graphene oxide composite against bacterial planktonic cells, biofilms, and mammalian cells. *Nanoscale* **4** (15), 4746-4756.
- [111] PHAM, V.T., TRUONG, V.K., QUINN, M.D., NOTLEY, S.M., GUO, Y., BAULIN, V.A., AL KOBASI, M., CRAWFORD, R.J. & IVANOVA, E.P. (2015). Graphene induces formation of pores that kill spherical and rod-shaped bacteria. *ACS nano* **9** (8), 8458-8467.
- [112] WU, J., YANG, R., ZHANG, L., FAN, Z. & LIU, S. (2015). Cytotoxicity effect of graphene oxide on human MDA-MB-231 cells. *Toxicology mechanisms and methods* **25** (4), 312-319.
- [113] LIU, W., SUN, C., LIAO, C., CUI, L., LI, H., QU, G., YU, W., SONG, N., CUI, Y. & WANG, Z. (2016). Graphene enhances cellular proliferation through activating the epidermal growth factor receptor. *Journal of agricultural and food chemistry* **64** (29), 5909-5918.
- [114] HUMMERS JR, W.S. & OFFEMAN, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society* **80** (6), 1339-1339.
- [115] KONIOS, D., STYLIANAKIS, M.M., STRATAKIS, E. & KYMAKIS, E. (2014). Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of colloid and interface science* **430**, 108-112.
- [116] DAI, J., WANG, G., MA, L. & WU, C. (2015). Study on the surface energies and dispersibility of graphene oxide and its derivatives. *Journal of Materials Science* **50** (11), 3895-3907.

- [117] LIU, S., HU, M., ZENG, T.H., WU, R., JIANG, R., WEI, J., WANG, L., KONG, J. & CHEN, Y. (2012). Lateral dimension-dependent antibacterial activity of graphene oxide sheets. *Langmuir* **28** (33), 12364-12372.
- [118] WANG, J., WEI, Y., SHI, X. & GAO, H. (2013). Cellular entry of graphene nanosheets: the role of thickness, oxidation and surface adsorption. *RSC advances* **3** (36), 15776-15782.
- [119] TONG, X., WANG, X., LIU, S., GAO, H., XU, C., CRITTENDEN, J. & CHEN, Y. (2018). A freestanding graphene oxide membrane for efficiently harvesting salinity gradient power. *Carbon* **138**, 410-418.
- [120] HOMAEIGO HAR, S. & ELBAHRI, M. (2017). Graphene membranes for water desalination. *NPG Asia Materials* **9** (8), e427-e427.
- [121] ZHU, J., WANG, J., HOU, J., ZHANG, Y., LIU, J. & VAN DER BRUGGEN, B. (2017). Graphene-based antimicrobial polymeric membranes: a review. *Journal of Materials Chemistry A* **5** (15), 6776-6793.
- [122] DA SILVA, R.I. & DE SOUZA FIGUEIREDO, K.C. (2022). Incorporation of graphene oxide on thin film composite polysulfone/polyamide membranes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **39**, 319-325.
- [123] CHAE, H.-R., LEE, J., LEE, C.-H., KIM, I.-C. & PARK, P.-K. (2015). Graphene oxide-embedded thin-film composite reverse osmosis membrane with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance. *Journal of Membrane Science* **483**, 128-135.
- [124] PERREAULT, F., TOUSLEY, M.E. & ELIMELECH, M. (2014). Thin-film composite polyamide membranes functionalized with biocidal graphene oxide nanosheets. *Environmental Science & Technology Letters* **1** (1), 71-76.
- [125] ASHFAQ, M.Y., AL-GHOUTI, M.A. & ZOUARI, N. (2020). Functionalization of reverse osmosis membrane with graphene oxide to reduce both membrane scaling and biofouling. *Carbon* **166**, 374-387.
- [126] PARSAMEHR, P.S., ZAHED, M., TOFIGHY, M.A., MOHAMMADI, T. & REZAKAZEMI, M. (2019). Preparation of novel cross-linked graphene oxide membrane for desalination applications using (EDC and NHS)-activated graphene oxide and PEI. *Desalination* **468**, 114079.
- [127] HUANG, X., MARSH, K.L., MCVERRY, B.T., HOEK, E.M. & KANER, R.B. (2016). Low-fouling antibacterial reverse osmosis membranes via surface grafting of graphene oxide. *ACS applied materials & interfaces* **8** (23), 14334-14338.
- [128] SHAO, F., DONG, L., DONG, H., ZHANG, Q., ZHAO, M., YU, L., PANG, B. & CHEN, Y. (2017). Graphene oxide modified polyamide reverse osmosis membranes with enhanced chlorine resistance. *Journal of Membrane Science* **525**, 9-17.
- [129] INURRIA, A., CAY-DURGUN, P., RICE, D., ZHANG, H., SEO, D.-K., LIND, M.L. & PERREAULT, F. (2019). Polyamide thin-film nanocomposite membranes with graphene oxide

- nanosheets: Balancing membrane performance and fouling propensity. *Desalination* **451**, 139-147.
- [130] NÄGELI, C.W.V. (1893). Über oligodynamische Erscheinungen in lebenden Zellen. *Neue Denkschriften der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft*. **33** (1), 1-51.
- [131] WORKENTINE, M.L., HARRISON, J.J., STENROOS, P.U., CERI, H. & TURNER, R.J. (2008). Pseudomonas fluorescens' view of the periodic table. *Environmental microbiology* **10** (1), 238-250.
- [132] LEMIRE, J.A., HARRISON, J.J. & TURNER, R.J. (2013). Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. *Nature Reviews Microbiology* **11** (6), 371-384.
- [133] CHANDRANGSU, P., RENSING, C. & HELMANN, J.D. (2017). Metal homeostasis and resistance in bacteria. *Nature Reviews Microbiology* **15** (6), 338-350.
- [134] JONES, S. (2007). Antibiotics and death—the Fenton connection. *Nature Reviews Microbiology* **5** (11), 829-829.
- [135] SONDI, I. & SALOPEK-SONDI, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of colloid and interface science* **275** (1), 177-182.
- [136] GUGGENBICHLER, J.-P., BÖSWALD, M., LUGAUER, S. & KRALL, T. (1999). A new technology of microdispersed silver in polyurethane induces antimicrobial activity in central venous catheters. *Infection* **27** (1), S16-S23.
- [137] LIAO, C., LI, Y. & TJONG, S.C. (2019). Bactericidal and cytotoxic properties of silver nanoparticles. *International journal of molecular sciences* **20** (2), 449.
- [138] RAHMAN, S., RAHMAN, L., KHALIL, A.T., ALI, N., ZIA, D., ALI, M. & SHINWARI, Z.K. (2019). Endophyte-mediated synthesis of silver nanoparticles and their biological applications. *Applied microbiology and biotechnology* **103** (6), 2551-2569.
- [139] LENG, D., LI, Y., ZHU, J., LIANG, R., ZHANG, C., ZHOU, Y., LI, M., WANG, Y., RONG, D. & WU, D. (2020). The antibiofilm activity and mechanism of nanosilver-and nanozinc-incorporated mesoporous calcium-silicate nanoparticles. *International journal of nanomedicine* **15**, 3921.
- [140] HUANG, X., PANG, Y., LIU, Y., ZHOU, Y., WANG, Z. & HU, Q. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles with high antimicrobial activity and low cytotoxicity using catechol-conjugated chitosan. *RSC advances* **6** (69), 64357-64363.
- [141] SÁNCHEZ-LÓPEZ, E., GOMES, D., ESTERUELAS, G., BONILLA, L., LOPEZ-MACHADO, A.L., GALINDO, R., CANO, A., ESPINA, M., ETTCHETO, M. & CAMINS, A. (2020). Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents: an overview. *Nanomaterials* **10** (2), 292.

- [142] KOKURA, S., HANDA, O., TAKAGI, T., ISHIKAWA, T., NAITO, Y. & YOSHIKAWA, T. (2010). Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **6** (4), 570-574.
- [143] DONG, C., WANG, Z., WU, J., WANG, Y., WANG, J. & WANG, S. (2017). A green strategy to immobilize silver nanoparticles onto reverse osmosis membrane for enhanced anti-biofouling property. *Desalination* **401**, 32-41.
- [144] BEN-SASSON, M., LU, X., NEJATI, S., JARAMILLO, H. & ELIMELECH, M. (2016). In situ surface functionalization of reverse osmosis membranes with biocidal copper nanoparticles. *Desalination* **388**, 1-8.
- [145] BEN-SASSON, M., LU, X., BAR-ZEEV, E., ZODROW, K.R., NEJATI, S., QI, G., GIANNELIS, E.P. & ELIMELECH, M. (2014). In situ formation of silver nanoparticles on thin-film composite reverse osmosis membranes for biofouling mitigation. *Water research* **62**, 260-270.
- [146] KADHOM, M. & DENG, B. (2018). Metal-organic frameworks (MOFs) in water filtration membranes for desalination and other applications. *Applied Materials Today* **11**, 219-230.
- [147] WANG, F., ZHENG, T., XIONG, R., WANG, P. & MA, J. (2019). Strong improvement of reverse osmosis polyamide membrane performance by addition of ZIF-8 nanoparticles: Effect of particle size and dispersion in selective layer. *Chemosphere* **233**, 524-531.
- [148] BRUNA, T., MALDONADO-BRAVO, F., JARA, P. & CARO, N. (2021). Silver nanoparticles and their antibacterial applications. *International journal of molecular sciences* **22** (13), 7202.
- [149] YIN, J., YANG, Y., HU, Z. & DENG, B. (2013). Attachment of silver nanoparticles (AgNPs) onto thin-film composite (TFC) membranes through covalent bonding to reduce membrane biofouling. *Journal of Membrane Science* **441**, 73-82.
- [150] PARK, S.-H., KIM, S.H., PARK, S.-J., RYOO, S., WOO, K., LEE, J.S., KIM, T.-S., PARK, H.-D., PARK, H. & PARK, Y.-I. (2016). Direct incorporation of silver nanoparticles onto thin-film composite membranes via arc plasma deposition for enhanced antibacterial and permeation performance. *Journal of Membrane Science* **513**, 226-235.
- [151] HIRSCH, U.M., TEUSCHER, N., RÜHL, M. & HEILMANN, A. (2019). Plasma-enhanced magnetron sputtering of silver nanoparticles on reverse osmosis membranes for improved antifouling properties. *Surfaces and Interfaces* **16**, 1-7.
- [152] PHAN, H.T. & HAES, A.J. (2019). What does nanoparticle stability mean? *The Journal of Physical Chemistry C* **123** (27), 16495-16507.
- [153] LOZA, K., DIENDORF, J., SENGSTOCK, C., RUIZ-GONZALEZ, L., GONZALEZ-CALBET, J., VALLET-REGI, M., KÖLLER, M. & EPPLE, M. (2014). The dissolution and biological effects of silver nanoparticles in biological media. *Journal of Materials Chemistry B* **2** (12), 1634-1643.

- [154] Thermo Scientific (2012). Crosslinking Technical Handbook. Abgerufen am 31.05.2022, <http://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LSG/Handbooks/crosslinking-technical-handbook.pdf>.
- [155] HERMANSON, G.T. *Bioconjugate techniques*. Academic Press, 2013.
- [156] STAROS, J.V., WRIGHT, R.W. & SWINGLE, D.M. (1986). Enhancement by N-hydroxysulfosuccinimide of water-soluble carbodiimide-mediated coupling reactions. *Analytical biochemistry* **156** (1), 220-222.
- [157] SEHGAL, D. & VIJAY, I.K. (1994). A method for the high efficiency of water-soluble carbodiimide-mediated amidation. *Analytical biochemistry* **218** (1), 87-91.
- [158] WICKRAMATHILAKA, M.P. & TAO, B.Y. (2019). Characterization of covalent crosslinking strategies for synthesizing DNA-based bioconjugates. *Journal of biological engineering* **13** (1), 1-10.
- [159] Thermo Scientific (2011). Instructions - NHS and Sulfo-NHS. Abgerufen am 31.08.2022, https://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/MAN0011309_NHS_SulfoNHS_UG.pdf.
- [160] MUHR, N., PUCHLEITNER, R. & KERN, W. (2013). Nanoparticles bearing a photoreactive shell: Interaction with polymers and polymer surfaces. *European polymer journal* **49** (10), 3114-3124.
- [161] ULBRICHT, M. & HICKE, H.G. (1993). Photomodifizierung von Ultrafiltrationsmembranen, 1. Photochemische Modifizierungen von Polyacrylnitril-Ultrafiltrationsmembranen mit Arylaziden. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics* **210** (1), 69-95.
- [162] MINATO, M. & LAHTI, P.M. (1994). Intramolecular exchange coupling of aryl nitrenes by oxygen. *Journal of Physical Organic Chemistry* **7** (9), 495-502.
- [163] EIGLER, S., HU, Y., ISHII, Y. & HIRSCH, A. (2013). Controlled functionalization of graphene oxide with sodium azide. *Nanoscale* **5** (24), 12136-12139.
- [164] ZONG, Y., ZHANG, R., GAO, S., CHANG, H., VAN DER BRUGGEN, B. & TIAN, J. (2021). Anti-drying nanofiltration (NF) membranes constructed on PTFE microfiltration (MF) substrate via novel interfacial polymerization. *Journal of Membrane Science* **638**, 119721.
- [165] KOUMOTO, A., KAMADA, T. & OHARA, T. (2013). Process for producing a dried composite semipermeable membrane (US8518310B2). <https://patents.google.com/patent/US8518310B2/en>.
- [166] OZAYDIN-INCE, G., MATIN, A., KHAN, Z., ZAIDI, S.J. & GLEASON, K.K. (2013). Surface modification of reverse osmosis desalination membranes by thin-film coatings deposited by initiated chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **539**, 181-187.
- [167] PRESEL, F., TETLOW, H., BIGNARDI, L., LACOVIG, P., TACHE, C.A., LIZZIT, S., KANTOROVICH, L. & BARALDI, A. (2018). Graphene growth by molecular beam epitaxy: an interplay between

- desorption, diffusion and intercalation of elemental C species on islands. *Nanoscale* **10** (16), 7396-7406.
- [168] LOPES, J.M.J. MBE Growth of Graphene. In: *Molecular Beam Epitaxy: Materials and Applications for Electronics and Optoelectronics*. Seiten: 395-409. ASAH, H. & HORIKOSHI, Y. (Eds.) John Wiley & Sons, 2019.
- [169] LOPES, J.M.J. & VIGNAUD, D. Molecular beam epitaxy of graphene and hexagonal boron nitride. In: *Molecular Beam Epitaxy*. Seiten: 487-513. HENINI, M. (Ed.) Elsevier, 2018.
- [170] VOZNESENSKAYA, A., ZHDANOV, A. & BELYAEV, L. (2019). Deposition of carbon coatings by PVD-methods on polyurethane. *Materials Today: Proceedings* **19**, 2270-2273.
- [171] Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH. Carbon Sublimation Source SUKO. Abgerufen am 31.08.2022, <https://www.mbe-komponenten.de/products/pdf/data-sheet-suko.pdf>.
- [172] TUDOSE, I.V., COMANESCU, F., PASCARIU, P., BUCUR, S., RUSEN, L., IACOMI, F., KOUDOUMAS, E. & SUCHEA, M.P. Chemical and physical methods for multifunctional nanostructured interface fabrication. In: *Functional nanostructured interfaces for environmental and biomedical applications*. Seiten: 15-26. DINCA, V. & SUCHEA, M. (Eds.) Elsevier, 2019.
- [173] BARUWA, A.D., ABEGUNDE, O.O., AKINLABI, E.T., OLADIJO, O.P., MAKHATHA, E.M., IKUMAPAYI, O.M., KRISHNA, S. & MAJUMDAR, J.D. (2021). Radio Frequency Magnetron Sputtering Coatings of Biomedical Implants Using Nanostructured Titanium Carbide Thin films. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion* **7** (4), 1-11.
- [174] GOHARIAN, A. & ABDULLAH, M.R.B. (2021). Vapor deposition process for osseointegrative surface engineering. *Osseointegrative Surface Engineering for Orthopedic Implants: Biomaterials Engineering*, 55.
- [175] JIANG, S., QIN, W., GUO, R. & ZHANG, L. (2010). Surface functionalization of nanostructured silver-coated polyester fabric by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* **204** (21-22), 3662-3667.
- [176] HASSAN, M. Antimicrobial coatings for textiles. In: *Handbook of Antimicrobial Coatings*. Seiten: 321-355. TIWARI, A. (Ed.) Elsevier, 2018.
- [177] SUEZ WTS Germany GmbH (2021). Water Technologies & Solutions. AG H Series. Abgerufen am 31.08.2022, <https://go.suezwatertechnologies.com/HSeriesBWROElementspage.html>.
- [178] DULBECCO, R. & VOGT, M. (1954). Plaque formation and isolation of pure lines with poliomyelitis viruses. *The Journal of experimental medicine* **99** (2), 167-182.
- [179] PLANT, H., HENSLEY, P., HOLDGATE, G., JONSEN, P. & WIGGLESWORTH, M. (2021). Evaluation of the Use of Cold Plasma for Microtiter Plate Cleaning to Reduce Plastic Biohazard Waste. *SLAS TECHNOLOGY: Translating Life Sciences Innovation* **26** (4), 399-407.

- [180] SAKUDO, A., YAGYU, Y. & ONODERA, T. (2019). Disinfection and sterilization using plasma technology: Fundamentals and future perspectives for biological applications. *International journal of molecular sciences* **20** (20), 5216.
- [181] LIGUORI, A., BIGI, A., COLOMBO, V., FOCARETE, M.L., GHERARDI, M., GUALANDI, C., OLEARI, M.C. & PANZAVOLTA, S. (2016). Atmospheric pressure non-equilibrium plasma as a green tool to crosslink gelatin nanofibers. *Scientific reports* **6** (1), 1-11.
- [182] DIMITRAKELLIS, P. & GOGOLIDES, E. (2018). Atmospheric plasma etching of polymers: A palette of applications in cleaning/ashing, pattern formation, nanotexturing and superhydrophobic surface fabrication. *Microelectronic Engineering* **194**, 109-115.
- [183] DE GEYTER, N. & MORENT, R. Cold plasma surface modification of biodegradable polymer biomaterials. In: *Biomaterials for Bone Regeneration: Novel Techniques and Applications*. Seiten: 202-224. DUBRUEL, P. & VLIERBERGHE, S.V. (Eds.) Elsevier, 2014.
- [184] LIN, J., SUN, C., MIN, J., WAN, H. & WANG, S. (2020). Effect of atmospheric pressure plasma treatment on surface physicochemical properties of carbon fiber reinforced polymer and its interfacial bonding strength with adhesive. *Composites Part B: Engineering* **199**, 108237.
- [185] GOTOH, K., YASUKAWA, A. & KOBAYASHI, Y. (2011). Wettability characteristics of poly (ethylene terephthalate) films treated by atmospheric pressure plasma and ultraviolet excimer light. *Polymer journal* **43** (6), 545-551.
- [186] FRIEDRICH, J. *The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design*. John Wiley & Sons, 2012.
- [187] STROBEL, M., JONES, V., LYONS, C.S., ULSH, M., KUSHNER, M.J., DORAI, R. & BRANCH, M.C. (2003). A comparison of corona-treated and flame-treated polypropylene films. *Plasmas and Polymers* **8** (1), 61-95.
- [188] MARCANO, D.C., KOSYKIN, D.V., BERLIN, J.M., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L.B., LU, W. & TOUR, J.M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano* **4** (8), 4806-4814.
- [189] RUPP, H. (2021). Multicomponent 3D-printing for core-shell capsule composites and supramolecular polymers. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. - Dissertation.
- [190] ACS Material (2020). "High Surface Area Graphene Oxide." Abgerufen am 15.06.2020, <https://www.acsmaterial.com/high-surface-area-graphene-oxide.html>.
- [191] Merck KGaA (2020). "Graphenoxid." Abgerufen am 15.06.2020, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/763713>.
- [192] ZHANG, T., ZHU, G.-Y., YU, C.-H., XIE, Y., XIA, M.-Y., LU, B.-Y., FEI, X. & PENG, Q. (2019). The UV absorption of graphene oxide is size-dependent: possible calibration pitfalls. *Microchimica Acta* **186** (3), 1-7.

- [193] Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH (2019). Carbon Sublimation Source. SUKO-D40-2109935. Operating Instructions.
- [194] Newport Electronics GmbH. Thermoelement-Referenztabellen. Typ C. Abgerufen am 31.08.2022, <https://www.omega.de/temperature/Z/pdf/z239-241iec.pdf>.
- [195] WASA, K., KANNO, I. & KOTERA, H. *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS*. Elsevier, 2012.
- [196] SHARD, A.G. (2014). Detection limits in XPS for more than 6000 binary systems using Al and Mg K α X-rays. *Surface and Interface Analysis* **46** (3), 175-185.
- [197] GAWEK, M., MADKOUR, S., SZYMONIAK, P., RADNIK, J. & SCHÖNHALS, A. (2021). Energy dependent XPS measurements on thin films of a poly (vinyl methyl ether)/polystyrene blend concentration profile on a nanometer resolution to understand the behavior of nanofilms. *Soft Matter* **17** (29), 6985-6994.
- [198] WATTS, J.F. & WOLSTENHOLME, J. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons, 2019.
- [199] International Organization for Standardization (2013). Surface Chemical Analysis - Vocabulary - Part 1: General Terms and Terms Used in Spectroscopy. ISO 18115-1:2013 (E).
- [200] Kratos Analytical (2009). Operators Manual- Kratos AXIS Ultra ^{DLD} (39-306).
- [201] BAER, D.R., ARTYUSHKOVA, K., COHEN, H., EASTON, C.D., ENGELHARD, M., GENGENBACH, T.R., GRECZYNSKI, G., MACK, P., MORGAN, D.J. & ROBERTS, A. (2020). XPS guide: Charge neutralization and binding energy referencing for insulating samples. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **38** (3), 031204.
- [202] SHIRLEY, D.A. (1972). High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B* **5** (12), 4709.
- [203] TITUS, D., SAMUEL, E.J.J. & ROOPAN, S.M. Nanoparticle Characterization Techniques. In: *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* Seiten: 303-319. SHUKLA, A.K. & IRAVANI, S. (Eds.) Elsevier, 2019.
- [204] KLAPETEK, P., NECAS, D. & ANDERSON, C. Gwyddion user guide. Abgerufen am 15.8.2022, <http://gwyddion.net/download/user-guide/gwyddion-user-guide-en.pdf>.
- [205] International Organization for Standardization (1997). Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Terms, definitions and surface texture parameters. ISO 4287:1997.
- [206] YIN, Z., YANG, C., LONG, C. & LI, A. (2017). Influence of surface properties of RO membrane on membrane fouling for treating textile secondary effluent. *Environmental Science and Pollution Research* **24** (19), 16253-16262.

- [207] LIU, C., GUO, Y., ZHANG, J., TIAN, B., LIN, O., LIU, Y. & ZHANG, C. (2019). Tailor-made high-performance reverse osmosis membranes by surface fixation of hydrophilic macromolecules for wastewater treatment. *RSC advances* **9** (31), 17766-17777.
- [208] LIU, T., CHEN, D., YANG, F., CHEN, J., CAO, Y., XIANG, M., KANG, J. & XU, R. (2019). Enhancing the permeability and anti-fouling properties of a polyamide thin-film composite reverse osmosis membrane via surface grafting of l-lysine. *RSC advances* **9** (35), 20044-20052.
- [209] HEBBAR, R., ISLOOR, A. & ISMAIL, A. Chapter 12 - Contact Angle Measurements. In: *Membrane Characterization*. Seiten: 219-255. HILAL, N., ISMAIL, A.F., MATSUURA, T. & OATLEY-RADCLIFFE, D. (Eds.) Elsevier, 2017.
- [210] OWENS, D.K. & WENDT, R. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science* **13** (8), 1741-1747.
- [211] RABEL, W. (1971). Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack* **77** (10), 997-1005.
- [212] KAELBLE, D. (1970). Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. *The Journal of Adhesion* **2** (2), 66-81.
- [213] MILES, A.A., MISRA, S. & IRWIN, J. (1938). The estimation of the bactericidal power of the blood. *Epidemiology & Infection* **38** (6), 732-749.
- [214] THORSTED, A., TANO, E., KAVONEN, K., SJÖLIN, J., FRIBERG, L.E. & NIELSEN, E.I. (2020). Extension of pharmacokinetic/pharmacodynamic time-kill studies to include lipopolysaccharide/endotoxin release from *Escherichia coli* exposed to cefuroxime. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **64** (4), e02070-02019.
- [215] Thermo Scientific (2016). Pierce LAL Chromogenic Endotoxin Quantitation Kit. Abgerufen am 01.06.2021, https://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/MAN0016039_2162445_Pierce_LAL_Chromo_Endotox_Quant_UG.pdf.
- [216] HEGOBURU, I., ZEDDA, K.L. & VELIZAROV, S. (2020). Treatment of electroplating wastewater using nf ph-stable membranes: Characterization and application. *Membranes* **10** (12), 399.
- [217] WANG, Z., CHEN, Y., SUN, X., DUDDU, R. & LIN, S. (2018). Mechanism of pore wetting in membrane distillation with alcohol vs. surfactant. *Journal of Membrane Science* **559**, 183-195.
- [218] BENZAIT, Z. & TRABZON, L. (2022). Graphite size effect on chemical expansion and graphene oxide properties. *ACS omega* **7** (42), 37885-37895.
- [219] POPOVA, A. (2017). Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. *Coke and Chemistry* **60** (9), 361-365.

- [220] CHILDRES, I., JAUREGUI, L.A., PARK, W., CAO, H. & CHEN, Y.P. (2013). Raman spectroscopy of graphene and related materials. *New developments in photon and materials research* **1**, 1-20.
- [221] MALARD, L., PIMENTA, M.A., DRESSELHAUS, G. & DRESSELHAUS, M. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics reports* **473** (5-6), 51-87.
- [222] LÓPEZ-DÍAZ, D., DELGADO-NOTARIO, J.A., CLERICÒ, V., DIEZ, E., MERCHÁN, M.D. & VELÁZQUEZ, M.M. (2020). Towards understanding the Raman spectrum of graphene oxide: the effect of the chemical composition. *Coatings* **10** (6), 524.
- [223] LESIAK, B., KÖVÉR, L., TÓTH, J., ZEMEK, J., JIRICEK, P., KROMKA, A. & RANGAM, N. (2018). C sp²/sp³ hybridisations in carbon nanomaterials–XPS and (X) AES study. *Applied surface science* **452**, 223-231.
- [224] AL-GAASHANI, R., NAJJAR, A., ZAKARIA, Y., MANSOUR, S. & ATIEH, M. (2019). XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International* **45** (11), 14439-14448.
- [225] OUALI, S., LOULERGUE, P., BIARD, P.-F., NASRALLAH, N. & SZYM CZYK, A. (2021). Ozone compatibility with polymer nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **618**, 118656.
- [226] GOLI, A.S. (2022). Systematische Performance-Untersuchungen an Reversosmose-Kompositmembranen. Hochschule Anhalt. - Masterarbeit.
- [227] ZHOU, Q., WANG, K. & LOO, L.S. (2011). Investigation of surface properties of plasma-modified polyamide 6 and polyamide 6/layered silicate nanocomposites. *Journal of Materials Science* **46** (9), 3084-3093.
- [228] HEINRICH, T., TRAU LSEN, C.H.-H., DARLATT, E., RICHTER, S., POPPENBERG, J., TRAU LSEN, N.L., LINDER, I., LIPPITZ, A., DIETRICH, P.M. & DIB, B. (2014). The versatility of “click” reactions: molecular recognition at interfaces. *RSC advances* **4** (34), 17694-17702.
- [229] STEINERT, C. (2021). Mikrobiologische Untersuchungen von Nanopartikelbeschichtungen auf Reversosmose-Kompositmembranen. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. - Masterarbeit.
- [230] National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS) (1999). NCCLS document M26-A; Methods for Determining Bactericidal Activity of Antimicrobial Agents; Approved Guideline. Abgerufen am 07.11.2022, https://downloads.regulations.gov/FDA-1975-N-0012-0317/attachment_192.pdf.
- [231] CASA Software Ltd. (2000). Vision Axis (HS/Ultra/Nova) Element Library. Abgerufen am 20.02.2023, <http://www.casaxps.com/kratos/>.
- [232] CHEN, D., WERBER, J.R., ZHAO, X. & ELIMELECH, M. (2017). A facile method to quantify the carboxyl group areal density in the active layer of polyamide thin-film composite membranes. *Journal of Membrane Science* **534**, 100-108.

- [233] GHOSH, A.K. & SHAHABI, D. (2021). Synthesis of amide derivatives for electron deficient amines and functionalized carboxylic acids using EDC and DMAP and a catalytic amount of HOBT as the coupling reagents. *Tetrahedron letters* **63**, 152719.
- [234] XUE, Y., LIU, Y., LU, F., QU, J., CHEN, H. & DAI, L. (2012). Functionalization of graphene oxide with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) for multifunctional applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3** (12), 1607-1612.
- [235] LU, T., SOLIS-RAMOS, E., YI, Y. & KUMOSA, M. (2018). UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Polymer degradation and stability* **154**, 203-210.
- [236] HONG, B.J., COMPTON, O.C., AN, Z., ERYAZICI, I. & NGUYEN, S.T. (2012). Successful stabilization of graphene oxide in electrolyte solutions: enhancement of biofunctionalization and cellular uptake. *ACS nano* **6** (1), 63-73.
- [237] SIMON, A.H. Sputter Processing. In: *Handbook of Thin Film Deposition*. Seiten: 195-230. SESHAN, K. & SCHEPIS, D. (Eds.) Elsevier, 2018.
- [238] WASA, K. Sputtering systems. In: *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS*. Seiten: 77-139. WASA, K., KANNO, I. & KOTERA, H. (Eds.) Elsevier, 2012.
- [239] LACMANOVA, V., NGUYENOVA, H., ULBRICH, P., SLEPICKA, P., SAJDL, P., SVORCIK, V. & REZNICKOVA, A. (2020). Copper layers sputtered on PTFE: Effect of annealing on antibacterial performance. *Materials Today Communications* **24**, 101207.
- [240] KHAZAKA, R. (2016). From atomic level investigations to membrane architecture: An in-depth study of the innovative 3C-SiC/Si/3C-SiC/Si heterostructure. Université François – Rabelais de Tours. - Dissertation.
- [241] WANG, B., ZHANG, Y., LIANG, W., WANG, G., GUO, Z. & LIU, W. (2014). A simple route to transform normal hydrophilic cloth into a superhydrophobic–superhydrophilic hybrid surface. *Journal of Materials Chemistry A* **2** (21), 7845-7852.
- [242] SHIRAZY, M.R., BLAIS, S. & FRÉCHETTE, L.G. (2012). Mechanism of wettability transition in copper metal foams: From superhydrophilic to hydrophobic. *Applied surface science* **258** (17), 6416-6424.
- [243] CHOUDHARY, S., SARMA, J., PANDE, S., ABABOU-GIRARD, S., TURBAN, P., LEPINE, B. & GANGOPADHYAY, S. (2018). Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase. *AIP Advances* **8** (5), 055114.
- [244] HAoyong, Y., ZHENGSHENG, J., SHUNLI, Z., SHOUBIN, W. & ZHIJUN, Z. (2002). Reason for the loss of hydrophilicity of TiO₂ film and its photocatalytic regeneration. *Science in China Series B: Chemistry* **45** (6), 625-632.
- [245] ROGERS, K.R., BRADHAM, K., TOLAYMAT, T., THOMAS, D.J., HARTMANN, T., MA, L. & WILLIAMS, A. (2012). Alterations in physical state of silver nanoparticles exposed to synthetic human stomach fluid. *Science of the total environment* **420**, 334-339.

- [246] HEILMANN, A. *Polymer films with embedded metal nanoparticles*. Springer Science & Business Media, 2003.
- [247] PIWOŃSKI, I., SPILAREWICZ-STANEK, K., KISIELEWSKA, A., KĄDZIOŁA, K., CICHOMSKI, M. & GINTER, J. (2016). Examination of Ostwald ripening in the photocatalytic growth of silver nanoparticles on titanium dioxide coatings. *Applied surface science* **373**, 38-44.
- [248] LIFSHITZ, I.M. & SLYOZOV, V.V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of physics and chemistry of solids* **19** (1-2), 35-50.
- [249] ISMAIL, M.F., ISLAM, M.A., KHORSHIDI, B., TEHRANI-BAGHA, A. & SADRZADEH, M. (2021). Surface characterization of thin-film composite membranes using contact angle technique: Review of quantification strategies and applications. *Advances in Colloid and Interface Science* **299**, 102524.
- [250] DEHGHAN, R. & BARZIN, J. (2021). High cut-off membrane: evaluation of pore collapse and the synergistic effect of low and high molecular weight polyvinylpyrrolidone. *Journal of Polymer Research* **28** (3), 1-19.
- [251] TENG, M.-Y., LEE, K.-R., FAN, S.-C., LIAW, D.-J., HUANG, J. & LAI, J.-Y. (2000). Development of aromatic polyamide membranes for pervaporation and vapor permeation. *Journal of Membrane Science* **164** (1-2), 241-249.
- [252] XIAO, S., REN, B., HUANG, L., SHEN, M., ZHANG, Y., ZHONG, M., YANG, J. & ZHENG, J. (2018). Salt-responsive zwitterionic polymer brushes with anti-polyelectrolyte property. *Current opinion in chemical engineering* **19**, 86-93.
- [253] XU, Z.-K., DAI, Q.-W., LIU, Z.-M., KOU, R.-Q. & XU, Y.-Y. (2003). Microporous polypropylene hollow fiber membranes: Part II. Pervaporation separation of water/ethanol mixtures by the poly (acrylic acid) grafted membranes. *Journal of Membrane Science* **214** (1), 71-81.
- [254] ANAND, A., UNNIKRISHNAN, B., MAO, J.-Y., LIN, H.-J. & HUANG, C.-C. (2018). Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling- A review. *Desalination* **429**, 119-133.
- [255] Deutsches Institut für Normung e.V. (2010). DIN EN 1276:2010-01; Chemische Desinfektionsmittel und Antiseptika- Quantitativer Suspensionsversuch zur Bestimmung der bakteriziden Wirkung chemischer Desinfektionsmittel und Antiseptika in den Bereichen Lebensmittel, Industrie, Haushalt und öffentliche Einrichtungen- Prüfverfahren und Anforderungen (Phase 2, Stufe 1).
- [256] UEDA, A. & SANEOKA, H. (2015). Characterization of the ability to form biofilms by plant-associated *Pseudomonas* species. *Current microbiology* **70** (4), 506-513.
- [257] VILLA-GARCÍA, L.D., MÁRQUEZ-PRECIADO, R., ORTIZ-MAGDALENO, M., PATRÓN-SOBERANO, O.A., ÁLVAREZ-PÉREZ, M.A., POZOS-GUILLÉN, A. & SÁNCHEZ-VARGAS, L.O. (2021). Antimicrobial

- effect of gold nanoparticles in the formation of the *Staphylococcus aureus* biofilm on a polyethylene surface. *Brazilian Journal of Microbiology* **52** (2), 619-625.
- [258] ZHANG, Y., SHAREENA DASARI, T.P., DENG, H. & YU, H. (2015). Antimicrobial activity of gold nanoparticles and ionic gold. *Journal of Environmental Science and Health, Part C* **33** (3), 286-327.
- [259] BURYGIN, G., KHLEBTSOV, B., SHANTROKHA, A., DYKMAN, L., BOGATYREV, V. & KHLEBTSOV, N. (2009). On the enhanced antibacterial activity of antibiotics mixed with gold nanoparticles. *Nanoscale Research Letters* **4** (8), 794-801.
- [260] WERNICKI, A., PUCHALSKI, A., URBAN-CHMIEL, R., DEC, M., STEGIERSKA, D., DUDZIC, A. & WOJCIK, A. (2014). Antimicrobial properties of gold, silver, copper and platinum nanoparticles against selected microorganisms isolated from cases of mastitis in cattle. *Med Weter* **70** (9), 564-567.
- [261] GOLD, K., SLAY, B., KNACKSTEDT, M. & GAHARWAR, A.K. (2018). Antimicrobial activity of metal and metal-oxide based nanoparticles. *Advanced Therapeutics* **1** (3), 1700033.
- [262] ZHENG, K., SETYAWATI, M.I., LEONG, D.T. & XIE, J. (2017). Antimicrobial gold nanoclusters. *ACS nano* **11** (7), 6904-6910.
- [263] TAY, C.Y., YU, Y., SETYAWATI, M.I., XIE, J. & LEONG, D.T. (2014). Presentation matters: Identity of gold nanocluster capping agent governs intracellular uptake and cell metabolism. *Nano Research* **7** (6), 805-815.
- [264] BÜSSING, R., KARGE, B., LIPPMANN, P., JONES, P.G., BRÖNSTRUP, M. & OTT, I. (2021). Gold (I) and Gold (III) N-Heterocyclic Carbene Complexes as Antibacterial Agents and Inhibitors of Bacterial Thioredoxin Reductase. *ChemMedChem* **16** (22), 3402-3409.
- [265] Frost & Sullivan (2018). Growth Insights / MDF5 / 00; African Desalination Market, Forecast to 2022. Abgerufen am 08.11.2022, <https://store.frost.com/african-desalination-market-forecast-to-2022.html>.
- [266] BISHOP, C.A. *Vacuum deposition onto webs, films and foils*. Elsevier, 2011.
- [267] Europäische Union (2008). Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. Abgerufen am 27.04.2022, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:32008R1272>.
- [268] Merck (2020). Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. Abgerufen am 18.09.2021, <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/730785>.
- [269] DEY, A., DASGUPTA, A., KUMAR, V., TYAGI, A. & VERMA, A.K. (2015). Evaluation of the of antibacterial efficacy of polyvinylpyrrolidone (PVP) and tri-sodium citrate (TSC) silver nanoparticles. *International Nano Letters* **5** (4), 223-230.

- [270] JAYARAMUDU, T., VARAPRASAD, K., PYARASANI, R.D., REDDY, K.K., KUMAR, K.D., AKBARI-FAKHRABADI, A., MANGALARAJA, R. & AMALRAJ, J. (2019). Chitosan capped copper oxide/copper nanoparticles encapsulated microbial resistant nanocomposite films. *International journal of biological macromolecules* **128**, 499-508.
- [271] MONTES-DUARTE, G.G., TOSTADO-BLÁZQUEZ, G., CASTRO, K., ARAUJO, J.R., ACHETE, C., SÁNCHEZ-SALAS, J.L. & CAMPOS-DELGADO, J. (2021). Key parameters to enhance the antibacterial effect of graphene oxide in solution. *RSC advances* **11** (12), 6509-6516.
- [272] LU, X., FENG, X., WERBER, J.R., CHU, C., ZUCKER, I., KIM, J.-H., OSUJI, C.O. & ELIMELECH, M. (2017). Enhanced antibacterial activity through the controlled alignment of graphene oxide nanosheets. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **114** (46), E9793-E9801.

Anhang

| Line | Bindungsenergie [eV] | R.S.F. |
|---------------------------|----------------------|--------|
| B 1s | 186,5 | 0,159 |
| C 1s | 284,5 | 0,278 |
| N 1s | 396,8 | 0,477 |
| O 1s | 529,2 | 0,78 |
| F 1s | 684,8 | 1 |
| Na 1s | 1071,8 | 1,685 |
| Si 2p _{1/2; 3/2} | 100,2; 99,7 | 0,328 |
| P 2p _{1/2; 3/2} | 131,1; 130,2 | 0,486 |
| S 2p _{1/2; 3/2} | 165,4; 164,3 | 0,668 |
| Cl 2p _{1/2; 3/2} | 200,1; 198,6 | 0,891 |
| K 2s | 377 | 0,422 |
| Ca 2p _{1/2;3/2} | 349,4; 345,9 | 1,833 |
| Cu 2p _{3/2} | 932,7 | 3,547 |
| Ag 3d _{3/2; 5/2} | 374, 26; 368,26 | 5,987 |
| Au 4f _{5/2; 7/2} | 87,65; 84 | 6,25 |

Tabelle A1. Bindungsenergien und relative Sensitivitätsfaktoren ausgewählter Emissionslinien/ Kratos Axis Ultra [231].

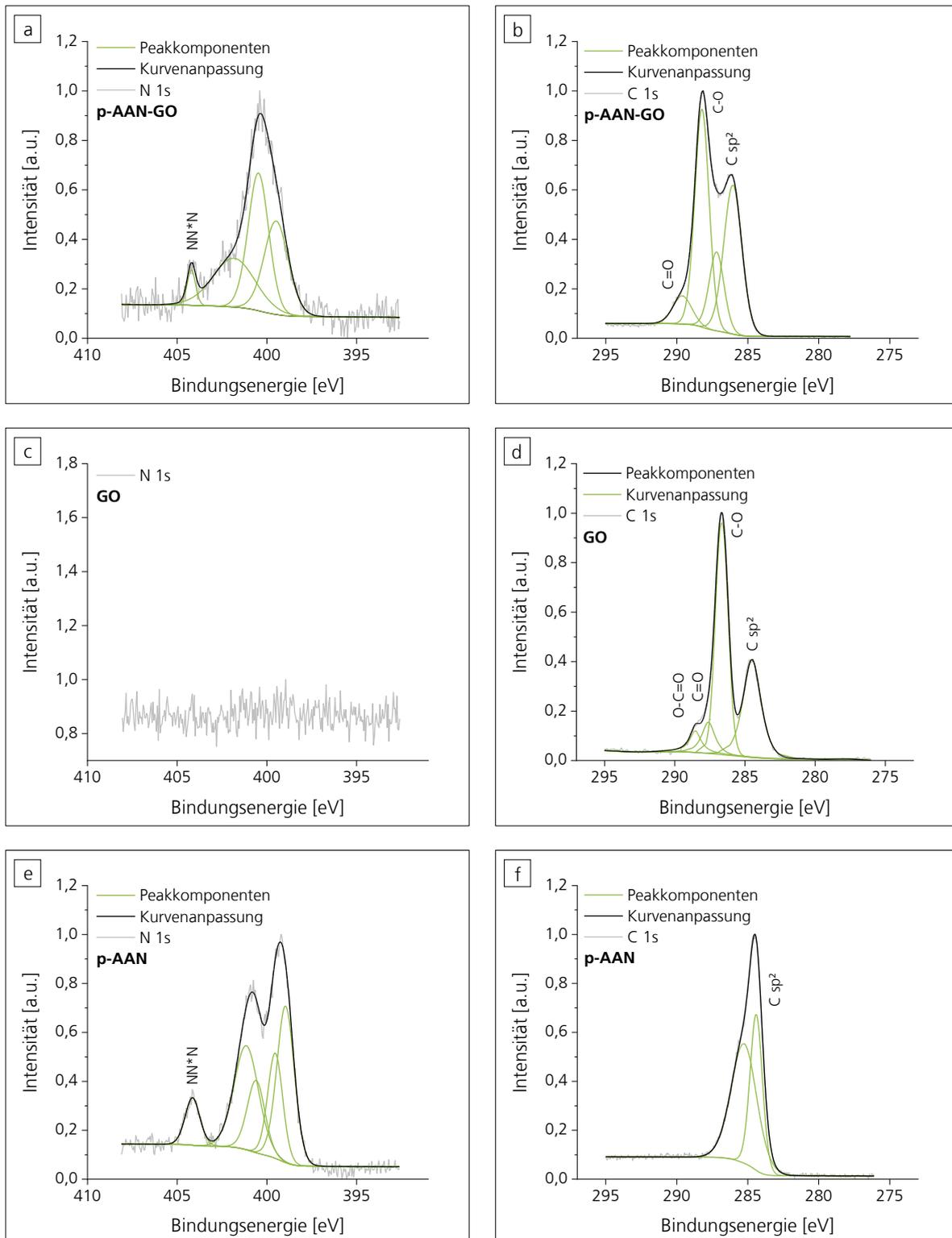


Abbildung A1. Hochauflösende XPS-Spektren von GO, azidfunktionalisiertem GO (p-AAN-GO) und 4-Azidoanilin-Hydrochlorid (p-AAN). a) N 1s-Spektrum von GO, b) C 1s-Spektrum von GO, c) N 1s-Spektrum von p-AAN-GO, d) C 1s-Spektrum von p-AAN-GO, e) N 1s-Spektrum von p-AAN, f) C 1s-Spektrum von p-AAN.

Chemikalienverzeichnis

Synthese von Graphenoxid und kommerzielles Graphenoxid:

| Chemikalie | CAS-Nr. | Lieferant |
|--------------------|-----------|---------------------------|
| Graphit | 7782-42-5 | Sigma-Aldrich Chemie GmbH |
| Kaliumpermanganat | 7722-64-7 | Sigma-Aldrich Chemie GmbH |
| Phosphorsäure | 7664-38-2 | Sigma-Aldrich Chemie GmbH |
| Schwefelsäure | 7664-93-9 | Sigma-Aldrich Chemie GmbH |
| Wasserstoffperoxid | 7722-84-1 | Gruessing GmbH |
| Graphenoxid | - | ACS Materials |
| Graphenoxid | - | Sigma-Aldrich Chemie GmbH |

Membranfunktionalisierung:

| Chemikalie | CAS-Nr. | Lieferant |
|--|-------------|---------------------------|
| 4-Azidoanilin Hydrochlorid | 91159-79-4 | Sigma-Aldrich Chemie GmbH |
| Cysteaminiumchlorid | 156-57-0 | VWR International GmbH |
| L-Cystein Hydrochlorid Monohydrat | 7048-04-6 | Carl Roth GmbH + Co. KG |
| EDC Hydrochlorid | 25952-53-8 | VWR International GmbH |
| Ethylendiamin | 107-15-3 | Alfa Aesar |
| HEPES | 7365-45-9 | VWR International GmbH |
| NHS | 6066-82-6 | Alfa Aesar |
| MES Monohydrat | 145224-94-8 | Carl Roth GmbH + Co. KG |
| Natrium-L(+)-ascorbat | 134-03-2 | VWR International GmbH |
| Natriumchlorid | 7647-14-5 | VWR International GmbH |
| Natriumhydroxid | 1310-73-2 | Carl Roth GmbH + Co. KG |
| Pluronic F-127 | 9003-11-6 | Sigma-Aldrich Chemie GmbH |
| 3,3,3-Trifluoropropylamin Hydrochlorid | 2968-33-4 | VWR International GmbH |

CHEMIKALIENVERZEICHNIS

Mikrobiologische Untersuchung:

| Chemikalie | CAS-Nr. | Lieferant |
|------------------------------------|------------|-------------------------|
| CASO-Bouillon | - | Carl Roth GmbH + Co. KG |
| Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat | 10028-24-7 | Carl Roth GmbH + Co. KG |
| Glutardialdehyd | 111-30-8 | Carl Roth GmbH + Co. KG |
| Kaliumchlorid | 7447-40-7 | Carl Roth GmbH + Co. KG |
| Kaliumdihydrogenphosphat | 7778-77-0 | Carl Roth GmbH + Co. KG |
| Isopropanol | 67-63-0 | VWR International GmbH |
| Natriumchlorid | 7647-14-5 | VWR International GmbH |
| Plate Count Agar | - | Carl Roth GmbH + Co. KG |
| Propidiumiodid | 25535-16-4 | VWR International GmbH |
| Syto 9 | - | Fisher Scientific GmbH |

Untersuchung der Membranperformance:

| Chemikalie | CAS-Nr. | Lieferant |
|--------------------------|-----------|-------------------------|
| Chlorwasserstoffsäure | 7647-01-0 | Carl Roth GmbH + Co. KG |
| Citronensäure-Monohydrat | 5949-29-1 | VWR International GmbH |
| Ethanol | 64-17-5 | Merck |
| Methylviolett 2B | 8004-87-3 | VWR International GmbH |
| Natriumchlorid | 7647-14-5 | VWR International GmbH |
| Natriumhydroxid | 1310-73-2 | Carl Roth GmbH + Co. KG |

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Nicole Michler, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.

Ich versichere außerdem, dass ich die vorliegende Dissertation an keiner anderen wissenschaftlichen Einrichtung zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Halle (Saale), den 21.04.2023

Nicole Michler

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Nicole Michler
Geburtsdatum: 23.07.1993
Geburtsort: Leipzig
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schul-/ Hochschulausbildung

08/2006 - 06/2012 **Werner-von-Siemens-Gymnasium, Magdeburg**
Abitur/ Allgemeine Hochschulreife

10/2012 - 11/2015 **Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)**
Bachelor of Science; Studiengang „Angewandte Geowissenschaften“

10/2015 - 05/2018 **Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)**
Master of Science; Studiengang „Angewandte Geowissenschaften“

seit 12/2018 **Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)**
Promotionsstudium; Studiengang „Chemie“

Berufstätigkeit

06/2018 – 05/2019 **Hochschule Anhalt, Köthen**
Wissenschaftliche Mitarbeiterin

seit 06/2019 **Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS, Halle (Saale)**
Wissenschaftliche Mitarbeiterin

Halle (Saale), den 21.04.2023

Publikationsliste

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften mit Gutachtersystem

Michler, N., Götze, M., Kürbitz, T., Cepas, V., Schmelzer, C.E.H., Hillrichs, G. & Heilmann, A. (2022). Laser Structuring of Polyamide Nanofiber Nonwoven Surfaces and their Influence on Cell Adhesion. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2200175.

Michler, N., Morawietz, M., Gierth, S., Lippert, F. & Kiesow, A. Enamel Fluoride Uptake Determined Using the Microbiopsy Technique and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS): A Pilot Study. *Caries Research* (accepted, CRE-2022-10-8).

Michler, N., Hirsch, U.M., Steinert, C., Fritzsche, G. & Schmelzer, C.E.H. Antimicrobial performance of metal nanoparticle assemblies on reverse osmosis composite membranes (submitted).

Weitere Veröffentlichungen

Michler, N., Jabłońska, M., Hirsch, U.M., Teuscher, N., Heilmann, A. & Schmelzer, C.E.H. Biofunktionelle Performance von Nanopartikelbeschichtungen auf Umkehrosmose-Membranen. In: Begleitbuch zur 14. Aachener Tagung Wassertechnologie (Aachen 2021): 204-208.

Tagungsbeiträge

Heilmann, A., Michler, N., Kürbitz, T., Jabłońska, M., Teuscher, N. & Hirsch, U.M. Silver nanoparticle assemblies on nanostructured polymers: Optical properties and biofunctional performance. BIT's 5th Annual World Congress of Smart Materials, Rom, 06.03. – 08.03.2019 (Vortrag).

Michler, N., Jabłońska, M., Hirsch, U.M., Teuscher, N. & Heilmann, A. Biofunctional Performance of Nanoparticle Assemblies on Reverse Osmosis Membranes. International Conference on Adhesion in Aqueous Media: From Biology to Synthetic Materials, AAM, Dresden, 09.09. – 12.09. 2019 (Poster).

Michler, N., Jabłońska, M., Hirsch, U.M., Teuscher, N. & Heilmann, A. Anti-Fouling Functionalization of Reverse Osmosis Composite Membranes. 12th International Congress on Membranes and Membrane Processes, ICOM, Online, 07.12. – 11.12.2020 (Vortrag).

Michler, N., Jabłońska, M., Hirsch, U.M., Teuscher, N., Heilmann, A. & Schmelzer, C.E.H. Biofunktionelle Performance von Nanopartikelbeschichtungen auf Umkehrosiose-Membranen. 14. Aachener Tagung Wassertechnologie, Aachen, 02.11. – 03.11.2021 (Vortrag).

Michler, N., Hirsch, U.M. & Schmelzer, C.E.H. Bactericidal Coatings based on Metal Nanoparticles for Polymer Membrane Application. Materials Science and Engineering Congress, MSE, Darmstadt, 27.09. – 29.09.2022 (Vortrag).

Auszeichnungen

2021: Evonik Challenge „Boosting the performance of long-chain polyamides“. 1. Platz in der Kategorie „Compatibility and adhesion improvement of long-chain polyamides“, Jabłońska, M., Michler, N., Rupp, H.