

**Reporting Nanoparticle Tracers –
Entwicklung von thermoresponsiven Tracern
für geothermische Anwendungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Physik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von

M.Sc. Bastian Rudolph

Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.2021

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Schimmel
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Kohl

Kurzfassung

Im Kontext des Klimawandels und des ständig steigenden weltweiten Energiebedarfs ist der Ausbau von erneuerbaren und CO₂-neutralen Energien von immer größerer Wichtigkeit. Eine der zukunftssträchtesten Energieformen ist dabei die Geothermie, die durch die Gewinnung der im Erdinneren gespeicherten Wärme eine grundlastfähige und permanente Energiequelle erschließt. Aufgrund der schlechten Zugänglichkeit der geothermischen Reservoirs in bis zu 6 km Tiefe bedarf es neuer Methoden und Techniken um solche Lagerstätten wirtschaftlich und effizient zu erschließen. In dieser Arbeit wurde dafür ein neues Werkzeug in Form einer Nanopartikel-Tracer-Familie entwickelt, die helfen soll, mehr Informationen über die Konditionen und Zustände in einem Reservoir zu erlangen. Dazu wurde ein funktionalisiertes Kern-Schale-Siliciumdioxid-Nanopartikel entwickelt, das nach seinem Weg durch das Reservoir über die Temperaturen während seiner Reise berichten kann (Reporting Nanoparticle Tracer). Ein „proof-of-concept“ für Temperaturdetektion im Labormaßstab und in einfachen simulierten geothermischen Umgebungen wurde geliefert. Die Nanopartikel nutzen dabei eine irreversible Schwellwert-Detektion und können so, im Gegensatz zu herkömmlichen Tracern, nach dem Durchfluss genaue und diskrete Aussagen über Temperaturen im Reservoir geben. Diese vorher nicht zugängliche Information ist von enormer Wichtigkeit, wenn es um eine großflächige Nutzung von Geothermie, insbesondere außerhalb von Regionen mit Vulkanismus, geht. Die in dieser Arbeit entwickelte Technik lässt sich jedoch nicht nur in geothermischen Kontext nutzen, sondern bietet auch einen möglichen Einsatz in der Exploration von Öl- und Gaslagerstätten sowie Einsatz im Bereich der Trinkwasserkontrolle und im Betrieb von Kühlsystemen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Die Welt der Nanopartikel	3
2.1.1	Siliciumdioxid-Nanopartikel	5
2.1.1.1	Stöber-Prozess	5
2.1.1.2	Umgekehrte Mikroemulsion	7
2.1.1.3	Mesoporöse Siliciumdioxid-Nanopartikel	7
2.1.2	Kolloidtransport in porösen und geklüfteten Medien	8
2.1.2.1	Advektion	10
2.1.2.2	Diffusion	10
2.1.2.3	Dispersion	11
2.1.2.4	Kolloidstabilität und DLVO-Theorie	13
2.1.2.5	Elektrophorese und Zeta-Potenzial	17
2.2	Geothermie	20
2.2.1	Oberflächennahe Geothermie	20
2.2.2	Tiefe Geothermie und Enhanced Geothermal Systems (EGS)	20
2.2.3	Carnot-Wirkungsgrad bei geothermischer Energiegewinnung	21
2.2.4	Reservoircharakterisierung und -exploration	23
2.2.5	Tracerversuche in der Hydrogeologie - Stand der Technik	24
2.3	Fluoreszenz	28
2.3.1	Jabłoński-Diagramm	28
2.3.2	Stokes-Verschiebung	30
2.3.3	Quenching und innerer Filtereffekt	31
3	Reporting Nanoparticle Tracers	33
3.1	Konzept der Reporting Nanoparticle Tracers	33
3.2	Funktionsweise am Beispiel der Temperaturdetektion	34
3.3	Reporting Nanoparticle Tracer - Typ 0	39
3.3.1	Synthese	40
3.3.2	Heizexperiment	41
3.4	Reporting Nanoparticle Tracer - Typ A	43
3.4.1	Synthese	43
3.4.2	Spektroskopische Analyse	46
3.4.3	Heizexperimente	47

3.4.4	Zentrifugationsexperimente	51
3.4.5	Hydrodynamischer Radius und Zeta-Potential	51
3.5	Reporting Nanoparticle Tracer - Typ B	54
3.5.1	Synthese Kernpartikel	54
3.5.1.1	SiO ₂ -Nanopartikel mit eingebetteter fluoreszierender Tinte mittels Stöber-Technik	54
3.5.1.2	SiO ₂ -Nanopartikel mit eingebetteter fluoreszierender Tinte mittels umgekehrter Mikroemulsionstechnik	58
3.5.2	Synthese der Schale	62
3.5.3	Funktionalisierung	64
3.5.4	Heizexperimente	65
3.5.5	Hydrodynamischer Radius und Zeta-Potential	67
4	Durchflussexperimente	69
4.1	Das Durchflusstestsystem	69
4.2	Sandanalyse	74
4.3	Additive	77
4.4	Sorptionsexperimente	78
4.5	Durchflussexperimente mit Grobsand	80
4.5.1	Molekulare Tracer	80
4.5.2	Nanopartikelkerne	84
4.5.2.1	Mikroemulsions-Nanopartikel	84
4.5.2.2	Stöber-Technik-Nanopartikel	89
4.5.3	Reporting Nanoparticle Tracer Typ A	91
4.5.4	Reporting Nanoparticle Typ B	93
4.5.5	Durchflussexperimente mit Thermalquellenwasser	96
4.6	Durchflussexperimente mit mittelkörnigem Sand	100
5	Zusammenfassung und Ausblick	103
6	Appendix	107
	Literaturverzeichnis	113
	Verwendete Gerätschaften	124
	Abbildungsverzeichnis	126
	Tabellenverzeichnis	129
	Danksagung	131

1. Einleitung

Bereits im Dezember 2012 erklärte die Vollversammlung der Vereinten Nationen einstimmig die Jahre 2014-2024 zur Dekade für „Nachhaltige Energie für alle“ [1]. Bei der UN-Klimakonferenz 2015 in Paris konkretisierten die Vertreter aller UN-Mitgliedstaaten das Ziel, die Erderwärmung auf deutlich unter 2 °C zu begrenzen. Dabei sollte ein Wert von maximal 1,5 °C angestrebt werden. Gleichzeitig sagt die EIA (U.S. Energy Information Administration) einen Anstieg des globalen Energiebedarfs von 50 % bis 2050 voraus. Um dennoch die erklärten Ziele der Klimakonferenz zu erreichen, bedarf es einer konsequenten weltweiten Klimapolitik und einer Transformation des bestehenden fossilen Energiesystems hin zu einem erneuerbaren und CO₂-neutralen System.

Dabei spielt die Geothermie eine wichtige Rolle, da sie anders als Sonnen- und Windkraft unabhängig von Wetter und Tageszeit ist und somit eine grundlastfähige und permanente Energiequelle erschließt. Außerhalb von Ländern mit geologisch günstigen Gegebenheiten trägt die Geothermie heute nur einen geringen Teil zur weltweiten Energieproduktion bei. Die Internationale Energie Agentur (IEA) sagt allerdings voraus, dass in 2050 die Geothermie bis zu 1400 TWh pro Jahr in elektrischer Energie (3,5 % des weltweiten Strombedarfs) und bis zu 1600 TWh pro Jahr in Wärme (3,9 % des weltweiten Wärmebedarfs) liefern könnte [2]. Um eine flächendeckende Energieversorgung mit Geothermie zu ermöglichen bedarf es jedoch neuer Methoden und Techniken zur Reservoircharakterisierung und -exploration.

Die Charakterisierung von Parametern der unterirdischen Reservoirs, wie der Temperaturverteilung, der pH-Werte, der Salinität, der Porosität, der Permeabilität und des Drucks sind dabei entscheidend um eine effiziente Erschließung zu gewährleisten. Zudem kann nur die fortwährende Kontrolle der Parameter wie der Temperaturverteilung einen langen und wirtschaftlichen Betrieb sichern. Existierende Werkzeuge zur Reservoircharakterisierung haben dabei aufgrund der Unzugänglichkeit solcher Reservoirs, die sich meist kilometertief unter dichtem Gestein befinden, Schwierigkeiten und erlauben die Messung von Parametern wie der Temperatur nur an Bohrungen.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues System thermoresponsiver Nanopartikel-Tracer entwickelt: die Thermo-Reporting Nanoparticle Tracer. Nanopartikel-systeme sind aufgrund ihrer Flexibilität von besonderem Interesse für die Entwicklung von Tracern. Sie erlauben die Optimierung von Größe, Form und Oberflächenladung welche wichtige Parameter für die Transporteigenschaften im Untergrund sind. Sie können viele Marker in einer Einheit vereinen und erleichtern so die Detektion. Sie ermöglichen zudem

die Kombination multipler Funktionalitäten auf kleinstem Raum. Dies macht sie zum perfekten Kandidaten um „intelligente Sensoren“ für den Einsatz in unzugänglichen Regionen zu entwickeln.

Temperatursensitive Nanomaterialien finden ihren Einsatz bereits in der biomedizinischen Industrie. Dort dienen sie vor allem für *drug delivery* bei der Krebstherapie und sind deshalb für den Temperaturbereich um 37 °C konzipiert [3]. Die hier vorgestellten thermoresponsiven Reporting Nanoparticle Tracer (RNT) erweitern diesen Temperaturbereich für temperatursensitive Materialien und könnten so in Zukunft in geothermische Reservoirs eingebracht werden. Nach ihrem Rückerohalt erlauben sie dann Aufschlüsse über die Temperaturen innerhalb des Reservoirs. Die entwickelten funktionalisierten Kern-Schale Siliciumdioxidnanopartikel basieren dabei auf dem von Prof. Dr. Thomas Schimmel (APH-KIT) entwickelten Konzept der Reporting Nanoparticle Tracer mit einer irreversiblen Schwellwertdetektion, welche während der Synthese der Partikel an die gewünschte Schwellen (Temperatur, pH-Wert etc.) angepasst werden kann. Eine Kombination aus Partikeln mit unterschiedlichen Schwellen kann so direkte Informationen über die erlebten Temperaturen liefern.

Die Arbeit besteht neben den Grundlagen aus zwei Hauptteilen. Der erste Teil umfasst das Konzept und die Funktionsweise der Reporting Nanoparticle Tracer, die Entwicklung und Synthese der funktionalisierten Thermo-Reporting Nanoparticle Tracer sowie Experimente zu ihrer Temperatursensitivität und -stabilität im Labormaßstab. Dabei werden drei Entwicklungsschritte der kolloidalen Tracer vorgestellt, die jeweils auf ihrem Vorgänger aufbauen und ihre Vor- und Nachteile diskutiert. Der zweite Teil befasst sich mit Untersuchungen zur Funktionalität, dem Fließverhalten und dem Rückerohalt der Partikel bei Durchflussexperimenten in einem simulierten porösen Untergrund. Dafür wurde in dieser Arbeit ein Durchflusstestsystem für Nanopartikel konzipiert und gebaut.

Das hier entwickelte Konzept und der gelieferte „proof-of-concept“ für Temperaturdetektion im Labormaßstab und in einfachen simulierten geothermischen Umgebungen kann in Zukunft auch auf Parameterschwellen wie dem pH-Wert, Druck, Salinität oder das Vorkommen von Öl oder Metallionen angepasst werden und so die Grundlage für die Entwicklung vieler neuer Werkzeuge für die Reservoircharakterisierung bilden. Zudem existieren neben dem Einsatz in geothermischen Reservoirs auch weitere Einsatzbereiche wie der Trinkwasserkontrolle, dem Betrieb von Kühlsystemen und der Exploration von Öl- und Gaslagerstätten.

2. Grundlagen

2.1 Die Welt der Nanopartikel

Mit dem Begriff Nanopartikel werden Teilchen im Größenbereich 1 – 100 nm zusammengefasst (je nach Definition auch bis zu einer Größe von 500 nm). Die Geschichte der Verwendung von Nanopartikel reicht dabei zurück bis in die Antike. So nutzten Glasmacher und Töpfer unwissentlich Nanopartikel mit einer Größe von etwa 70 nm aus einer Silber-Gold-Legierung in der Herstellung von Krügen. Sie erschufen so dichroitisches Glas, welches abhängig von der Beleuchtung und dem Betrachtungswinkel seine Farbe ändert. Das bekannteste Beispiel dafür ist der römische Lycurgus Cup aus dem vierten Jahrhundert [4]. In den 1970er Jahren fanden die ersten gründlichen akademischen Studien zu Nanopartikeln in den Vereinigten Staaten von Amerika [5] und Japan [6] statt und bis heute sind Nanopartikel ein wichtiges Forschungsthema rund um die Welt.

Nanopartikel können dabei natürlichen Ursprungs sein [7,8], als unbeabsichtigte Nebenprodukt von künstlichen Abgasen entstehen [9] oder gezielt in einem Labor oder großtechnisch synthetisiert werden. Ihre geringe Größe macht diese Nanopartikel dabei für Industrie und Forschung interessant, denn ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich stark von denen von Festkörpern und größeren Partikeln. Ihr großes Verhältnis von Teilchenoberfläche zu Teilchenvolumen sorgt für einen gesteigerten Einfluss von Oberflächeneffekten gegenüber Masseneffekten, was zu veränderten mechanischen, elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften sowie einer höheren chemischen Reaktivität führen kann [10]. In diesem Abschnitt soll zunächst ein kurzer Überblick über die Herstellung und die verschiedenen Arten von Nanopartikeln gegeben werden und dann genauer auf die in dieser Arbeit verwendeten Siliciumdioxid-Nanopartikel eingegangen werden.

Nanopartikel können entweder durch einen *top-down*- oder *bottom-up*-Prozess hergestellt werden. In den *top-down*-Ansätzen wird ein *bulk material* in nanometergroße Stücke degradiert oder aufgeteilt, welche dann aufkonzentriert und gesammelt werden. Zu den bedeutendsten Methoden hierbei zählen *mechanical milling* [11], Pyrolyse [12] und Laserablation [13]. Beim *bottom-up*-Ansatz werden Nanopartikel durch Nukleation und Wachstum oder durch Polymerisationsprozesse unter Konditionen hergestellt, die eine große Zahl an getrennten Wachstumskeimen sicherstellen. Dies geschieht indem das Wachstum beschränkt oder eingegrenzt wird. Zu solchen Methoden gehören die Kondensation von Metallen in Inertgasen [14], die Kondensation von Dampf in Plasma [15] und nasschemische Synthesen, wobei vor allem die dritte Variante am weitesten verbreitet ist und mit ihr eine breite Palette an Nanopartikeln hergestellt werden kann.

In einer typischen nasschemischen Synthese formen sich die Partikel durch eine Kondensation oder Polymerisation eines Vorläufermoleküls (engl. *precursor*). Diese Reaktion wird dabei durch die Zugabe eines Initiators gestartet und meist durch die Zugabe eines Katalysators beschleunigt. Generell gilt, je größer das Verhältnis zwischen Initiator und Vorläufermolekülen, desto mehr Keimbildungen existieren und desto kleiner werden die entstehenden Nanopartikel. Um das getrennte Wachstum der Keime ohne Verschmelzung oder (Ostwald-)Reifung zu gewährleisten, werden dabei im Allgemeinen zwei Wege genutzt. Es wird die Menge an *precursor* limitiert, was bedeutet dass alle Vorläufermoleküle durch das Wachstum der Partikel schnell verbraucht werden und/oder durch Passivierung der Oberfläche der wachsenden Nanopartikel durch Tenside. Diese Tenside werden als *capping agent* bezeichnet und haben oft die zusätzliche Aufgabe die entstehenden Partikel in der Reaktionslösung suspendiert und dispergiert zu halten. Alternativ existiert zur Kontrolle der Partikelgröße noch die Möglichkeit der Limitation des Wachstumsraumes. Ein Beispiel hierfür ist die Mikroemulsionstechnik [16] bei der kleinste Wassertropfen in Öl für einen begrenzten Raum sorgen. Neben der Skalierbarkeit und dem Fehlen von spezialisierten Geräten bieten nasschemische Methoden zudem den Vorteil der Modifizierbarkeit von Eigenschaften und Zusammensetzung der hergestellten Nanopartikel. Durch eine Änderung des Verhältnisses von Vorläufer/Initiator/Katalysator/Tensid können Partikel mit verschiedenen Größen und Formen produziert werden. Zudem können weitere Stoffe der Synthese beigegeben werden, welche in die Partikel während des Wachstums eingebunden werden.

Generell können Nanopartikel aufgrund ihres Materials und Beschaffenheit eine der folgenden Gruppen zugeordnet werden [17, 18]:

- **Kohlenstoff-Nanopartikel:**

Zu den wichtigsten auf Kohlenstoff basierenden Nanopartikel gehören Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren (englisch *carbon nanotubes*; CNT). Fullerene sind hohle, sphärische Moleküle, die aus einer wabenartigen Netzstruktur aus Kohlenstoff bestehen. Sie finden in der Industrie aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit, Stabilität und vielseitigen Verwendbarkeit seit Jahren Verwendung.

Kohlenstoffnanoröhren werden allgemein zu den Fullerenen gezählt, sind jedoch länglich und röhrenförmig mit wenigen Nanometern Durchmesser. Je nach Strukturierung sind ihre elektrischen Eigenschaften metallisch oder halbleitend und sie besitzen sowohl eine sehr hohe Zugfestigkeit als auch eine hohe thermische Leitfähigkeit.

- **Metall-Nanopartikel:**

Einige metallische Nanopartikel besitzen einzigartige optoelektronische Eigenschaften. So zeigen zum Beispiel Nanopartikel aus Edelmetallen ein größen- und strukturabhängiges Absorptionsspektrum aufgrund von lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanz.

- **Metall- und Halbmetalloxid-Nanopartikel:**

Viele Metall- und Halbmetalloxid-Nanopartikel finden Verwendung als Füllstoff, Farbzusatz, Pigment, Katalysator oder in *drug delivery* und Kosmetika.

- **Keramik-Nanopartikel:**

Keramik-Nanopartikel sind anorganische, nichtmetallische Partikel, die in amorpher

polykristalliner, dichter, poröser oder hohler Form hergestellt werden können. Sie finden vor allem als Katalysatoren Verwendung.

- **Halbleiter-Nanopartikel:**

Einige Halbleiter-Nanopartikel weisen größenabhängige und deshalb veränderbare optische Eigenschaften und Leitfähigkeit auf. Sie sind deshalb in Bereichen wie der Nanoelektronik von besonderer Bedeutung.

- **Polymer-Nanopartikel:**

Polymer-Nanopartikel treten meist in Form von Nanosphären oder -kapseln auf und finden aufgrund ihrer breiten Funktionalisierbarkeit in vielen Bereichen wie der Medizin, Sensorik und Biotechnologie ihren Einsatz.

- **Lipid-Nanopartikel:**

Nanopartikel auf Lipidbasis sind vor allem in dem Bereich der Medizin und im Speziellen der Krebstherapie von großem Interesse. Viele vielversprechende Krebstherapiemittel sind hydrophob, instabil oder zeigen starke Nebenwirkungen. Lipid-Nanopartikel gelten als aussichtsreicher Kandidat für *drug delivery* innerhalb des menschlichen Körpers. Ein aktuelles Beispiel (Jahr 2021) ist der mRNA-basierte COVID-19-Impfstoff BNT162b2 der Firma BioNTech. Bei diesem Impfstoff werden Lipid-Nanopartikel verwendet um die mRNA geschützt in die Körperzellen zu transportieren.

2.1.1 Siliciumdioxid-Nanopartikel

Siliciumdioxid-Nanopartikel (englisch *silica nanoparticles*) haben in den Bereichen der Lebensmittelindustrie, Nanostrukturierung, Medizin, Biotechnik, Sensorik und Bildgebung immer mehr an Bedeutung gewonnen [19] und sind nach Titandioxid das weltweit am häufigsten hergestellte Nanopartikel. Sie sind einfach und kostengünstig großtechnisch herzustellen, sind hydrophil und biokompatibel, sehr stabil, leicht funktionalisierbar und ihre Partikelgröße ist regelbar. Über die Synthese können sie zudem mesoporös strukturiert werden, was sie vor allem für die Medizin und den für *drug delivery* besonders interessant macht [20–22]. Da Siliciumdioxid-Nanopartikel das Grundgerüst der in dieser Arbeit vorgestellten Reporting Nanoparticle Tracer bilden, soll hier genauer auf die Herstellung dieser Partikel eingegangen werden.

2.1.1.1 Stöber-Prozess

Der Stöber-Prozess, auch Stöber-Synthese, ist eine auf einem Sol-Gel-Prozess basierende Methode um sphärische Siliciumdioxid-Nanopartikel in einer Größe von 50 – 2000 nm herzustellen. Sie wurde 1968 von Werner Stöber publiziert [23] und ist bis heute Basis einer der meist verwendeten Methoden um monodisperse, sphärische SiNPs mit regulierbarer Größe herzustellen.

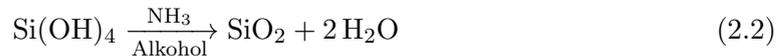
Typischerweise besteht die Synthese dabei aus einem Silicium-Alkoxid, einem Katalysator und einem Lösungsmittel. Für das Silicium-Alkoxid werden meist Tetraethylorthosilicat (TEOS) oder Tetramethoxysilan (TMOS) genutzt. Da deren Hydrolyse sowohl basisch als auch sauer katalysiert werden kann, finden neben Ammoniak auch Salzsäure und Natriumhydroxid ihren Einsatz als Katalysator. Das Lösungsmittel ist meist eine Mischung aus

Wasser und einem oder mehreren Alkoholen. Das Nanopartikel entsteht dabei über die Hydrolyse und anschließende Kondensation des Silicium-Alkoxids. Die Reaktion läuft dabei bei einem Einsatz von TEOS, Ethanol, Wasser und Ammoniak folgendermaßen ab [24]:

Hydrolyse:



Kondensation:



Die Kondensation läuft stufenweise ab. Zunächst bilden zwei Silanolgruppen unter Abspaltung von Wasser eine Siloxangruppe. Die weiterschreitende Hydrolyse führt dann zur weiteren Vernetzung, zunächst über Ketten und Verzweigungen, bis hin zum Partikel. Eine schematische Abbildung des Vorgangs bei Nutzung von TEOS und Ammoniak findet sich in Abbildung 2.1. Die Größe der Partikel lassen sich dabei über die Konzentration und Art des Silicium-Alkoxid, Katalysators und Lösungsmittels einstellen. Dabei spielen jedoch auch die Temperatur und der Zeitpunkt der Zugabe der einzelnen Stoffe eine entscheidende Rolle. Dazu existieren in der Literatur eine große Anzahl verschiedener Synthesen und Synthesevorschriften, die in der Praxis jedoch nur als Anhaltspunkt dienen können. Bereits kleine Veränderungen in den Laborbedingungen oder Reinheitsgraden der verwendeten Stoffe können große Auswirkungen auf das Endprodukt haben.

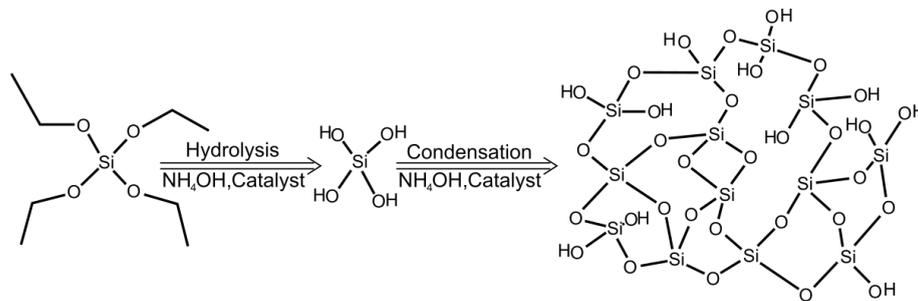


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Stöber-Prozesses bei der Synthese von SiO_2 -Nanopartikeln durch Hydrolyse und Kondensation des Vorläufermoleküls TEOS bei Anwesenheit des Katalysators NH_4OH . Nach [25].

Über die Jahre wurden verschiedene Modelle entwickelt um die Bildung von monodispersen und kugelförmigen SiNPs zu erklären und bis heute ist das dahinterstehende Prinzip nicht gänzlich geklärt. Einen ersten Erklärungsversuch liefert das kinetische Modell von LaMer [26]. In diesem Modell werden in der ersten Phase Monomere aus den Vorläufermolekülen (hier TEOS) gebildet. Dies geschieht bis zu einer kritischen Übersättigung, woraufhin spontane Keimbildung (Nukleation) stattfindet. Dies führt zu einer Abnahme der freien Monomere unter die kritische Grenze. Somit endet die Nukleation und es findet nur noch Wachstum der vorhandenen Keime durch Addition von Monomeren statt. Der geschwindigkeitsbestimmende Faktor des Wachstums ist dabei die Hydrolyse. Experimente

zeigten jedoch, dass die Konzentration an hydrolysiertem TEOS bis spät in der Reaktion über der kritischen Übersättigung liegt.

In einem anderen Modell findet die Keimbildung fortwährend statt und größere Partikel werden durch Aggregation der Keime gebildet [27]. Die Monodispersität der Partikel wird dabei durch eine von der Partikelgröße abhängige Aggregationsgeschwindigkeit erklärt. Auch Kombinationen der beiden Modelle existieren, bei denen das Wachstum der Partikel mittels Aggregation und die glatte Oberfläche der Partikel durch Monomeraddition nach Unterschreiten der kritischen Übersättigung erklärt werden [28].

2.1.1.2 Umgekehrte Mikroemulsion

Eine Variante der Stöber-Synthese um die Form- und Größenkontrolle der Partikel weiter zu verbessern ist die umgekehrte Mikroemulsion (engl. *reverse microemulsion*) [29]. Die Umkehrung bezieht sich dabei auf die Verwendung von Mikroemulsion von Wassertropfen in einer unpolaren Phase (Öl), anstelle der verbreitenden Mikroemulsion von Öltröpfchen in Wasser. Diese kleinen Mikrotröpfchen werden über ein Tensid und Cotensid stabilisiert. Die Cotenside sind dabei meist kurzkettige Amine oder Alkohole, welche die Grenzflächenspannung herabsetzen und dabei helfen den Krümmungsradius der Mikroemulsion zu ändern. Dabei dienen die Mikroemulsionen als kleiner begrenzter Reaktionsraum, ähnlich wie bei einer Mikroreaktorsynthese [30].

Der begrenzte Reaktionsraum bietet den Vorteil einer deutlich homogeneren Reaktionslösung und unterdrückt gleichzeitig die Agglomeration von größeren Partikeln. TEOS ist dabei zunächst in der externen, unpolaren Phase gelöst, bevor eine Hydrolyse an den Wassertropfen und die Bildung von Silanolgruppen (Monomere) die Amphiphilität des Moleküls verstärkt und es so an diesen Wassertropfen bindet [31]. Es kommt zur Nukleation und einem anschließenden Partikelwachstum. Der daraus resultierende Vorteil der verbesserten Größenkontrolle und Monodispersität bringt jedoch auch den Nachteil, dass Partikel nur in Größen zwischen 5 und 100 nm synthetisiert werden können.

2.1.1.3 Mesoporöse Siliciumdioxid-Nanopartikel

Mittels einer anderen Variante des Stöber-Prozesses lassen sich auch mesoporöse Nanopartikel herstellen. Die Poren der Partikel lassen sich später mit Gastmolekülen füllen, was sie besonders interessant für *drug delivery* und Biosensoren macht. Für die Mesoporosität wird der Synthese zusätzlich ein Templat beigefügt, welches als Platzhalter für die Poren dient und nach der Synthese wieder entfernt wird. Die Synthesen basieren dabei meist auf der Synthese von MCM-41 (*Mobil Composition of Matter No. 41*) welche von der Mobil company entwickelt wurde [32].

Abhängig von der Wahl und Konzentration des Templates können so SiO₂-Nanopartikel mit Poren unterschiedlichster Form und Größe synthetisiert werden [33–35]. Eines der am häufigsten genutzten Template ist dabei das langkettige Tensid Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB), welches mizellenartige Strukturen bilden kann (siehe Abbildung 2.2). Die Form und Größe der Mizellen ist dabei abhängig von Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur [36]. Dabei muss beachtet werden, dass die Zugabe eines Templates wie CTAB Einfluss auf die Form und Größe des synthetisierten Partikels haben kann [37, 38].

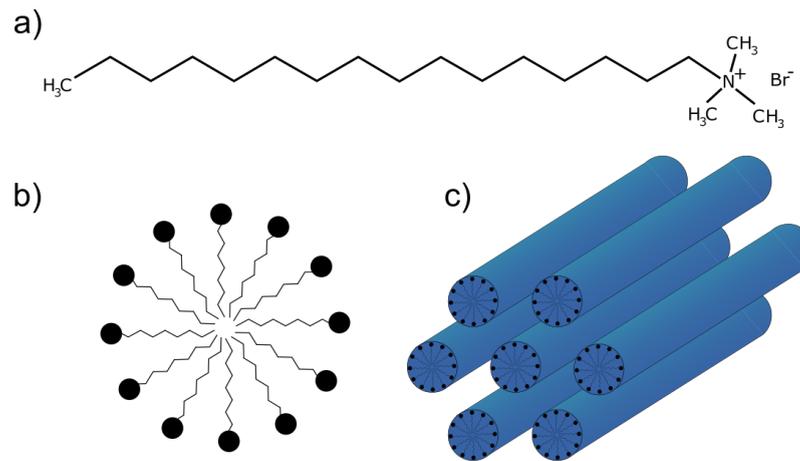


Abbildung 2.2: a) Strukturformel von CTAB; b) Schematische Darstellung einer CTAB Mizelle, bei der die hydrophilen Köpfe nach außen und die hydrophoben Schwänze nach innen weisen; c) Röhrenförmige CTAB-Mizellen-Struktur.

Beim Beispiel CTAB bilden sich zunächst Mizellen bis die kritische Mizellenkonzentration (engl. *critical micellar concentration* (CMC)) überschritten wird [39]. Danach formen sich stäbchenförmigen *liquid crystal meso-phases*, welche hexagonal angeordnet sind [40]. Während der Synthese von mesoporösen Nanopartikeln muss dabei die hohe Mizellenkonzentration beibehalten werden, da eine Verdünnung der Syntheselösung zum Abbau der zylindrischen Mizellen führt.

Nach der Bildung des Siliciumdioxids durch die Siliciumdioxidvorläufer, welche sich um die Template kondensiert haben, kann das Tensid entfernt werden. Dies geschieht meist durch Kalzinierung bei Temperaturen über $500\text{ }^\circ\text{C}$. Es bleiben Porenstrukturen mit einem Durchmesser von 2-4 nm im Partikel zurück [41]. Die Porengröße kann jedoch weiter durch die Zugabe sogenannter *expander molecules*, wie Trimethylbenzol [42] auf bis zu 10 nm angepasst werden.

2.1.2 Kolloidtransport in porösen und geklüfteten Medien

Die in dieser Arbeit entwickelten Nanopartikeltracer finden ihren zukünftigen Einsatz im Durchfluss durch unterirdische poröse Medien. Daher wird in diesem Abschnitt genauer auf die Transporteigenschaften von Kolloiden eingegangen. Die folgenden Abschnitte basieren dabei auf den Arbeiten von Christoph Neukum [43], Mohammed Alaskar [44] und Thilo Hofmann [45].

Durch die geringe Größe von Nanopartikeln wäre anzunehmen, dass sie leicht durch ein gesättigtes poröses Medium transportiert würden, da der effektive Porendurchmesser von Böden meist größer als 1000 nm ist. Versuche mit verschiedenen Partikeln [46–48] zeigten jedoch, dass der Transport bzw. die Retention der Partikel stark von der Durchflussgeschwindigkeit, der Ionenstärke des Fluids, dem Hang der Partikel zu Aggregatbildung, der Größe und der Ladung der Partikel abhängt. Die Stabilität kolloidaler Dispersionen lässt sich mit der DLVO Theorie (benannt nach Boris Derjaguin, Lew Dawidowitsch Landau, Evert Verwey, Theodoor Overbeek) beschreiben, welche sich mit der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Partikeln (oder Gestein/Mineral/Feststoff und Partikel) beschäftigt.

Diese Wechselwirkungsenergie setzt sich zusammen aus der Abstoßungsenergie der elektrischen Doppelschicht und der van-der-Waals-Anziehungskraft. Auf die DLVO Theorie wird in Abschnitt 2.1.2.4 genauer eingegangen.

Die für den Transport von Nanopartikeln in wassergesättigten Medien entscheidenden Transportparameter sind Advektion, Diffusion, Dispersion und Partikeldeposition [49]. Dabei existieren mehrere Mechanismen, die zur Retention oder Deposition der Nanopartikel führen kann. Dazu zählen die Diffusion an Oberflächen, die „Siebung“ an kleinsten Porenkanälen, die Interzeption an Kollektoren, die Aggregation und daraus resultierende Sedimentation sowie die Sedimentation von größeren Partikeln durch Gravitation (siehe Abbildung 2.3). Eine Quantifizierung der Prozesse ist dabei mit der *clean-bed filtration theory* möglich [49, 50].

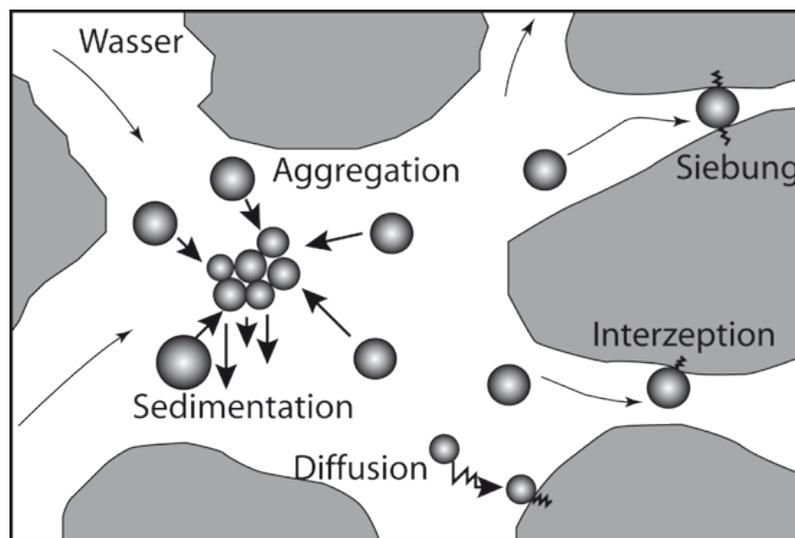


Abbildung 2.3: Retentions- und Depositionsprozesse von Kolloiden in wassergesättigten porösen Medien. Dazu zählen die Sedimentation von größeren Partikeln oder Aggregaten, die Siebung an Porenkanälen, die Interzeption an Kollektoren und die Diffusion an Oberflächen. Entnommen aus [43], nach [51].

In der Wissenschaft existieren zahlreiche Publikationen zu den Transporteigenschaften von verschiedenen Nanopartikeln durch poröse Medien. So zeigten Brant et al. [52] dass bereits eine geringe Ionenkonzentration zur Destabilisierung von Fullerenanopartikelsuspensionen führte und die Deposition von Aggregaten beim Transport durch poröse Medien mit steigender Ionenstärke des Fluids zunahm. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch Experimente mit Kohlenstoffnanoröhren, wobei hier aufgrund der Länge der Partikel zusätzlich ein Siebungseffekt selbst bei geringen Ionenstärken beobachtbar war [47]. Bei Transportversuchen mit Titandioxidnanopartikeln durch Sedimentsäulen zeigte sich, dass die Mobilität der Nanopartikel stark von der Ionenkonzentration und dem Tongehalt der Sedimentprobe abhängt. Zudem wurde, nach dem Durchlaufen der Sedimentsäule, ein signifikanter Anstieg in der Aggregatgröße bemerkt [53]. Bei Versuchen mit Silbrenanopartikeln durch poröse Medien verringerte sich die Mobilität bei abnehmender Korngröße und geringerer Fließgeschwindigkeit. Die Zugabe von Huminsäure erhöhte die Mobilität jedoch wieder [54]. Siliciumdioxidnanopartikel (SiNPs) zeigten eine erhöhte Mobilität in alkalischen und salzarmen Konditionen sowie eine verringerte Retention durch erhöhte Fließgeschwindigkeiten [55].

Der Transport von Kolloiden in geklüfteten Medien ist komplex, vor allem wenn neben der Kluft eine Matrix mit hoher Porosität existiert. So zeigten Cumbie und McKay [56] an Gesteinsproben, dass auch bei hohen Fließgeschwindigkeiten die Diffusion von Latexnanopartikeln aus der Kluft in die umgebende Matrix die Retardation stark beeinflusst. In Versuchen mit SiNPs (20 nm) in geklüfteten Granit verhielt sich der Kolloidtransport ähnlich dem von gelösten Stoffen, wies jedoch häufig eine höhere Fließgeschwindigkeit auf [57]. Untersuchungen mit Polystyrolmikropartikeln (1 und 5 μm) in Karstgrundwasserleitern zeigten, dass die kleineren Partikel bei geringen Fließgeschwindigkeiten schneller transportiert wurden als ein gelöster molekularer Tracer (beispielsweise Uranin), bei erhöhten Fließgeschwindigkeiten dieser Effekt jedoch verschwand. Der Rückerhalt der größeren Partikel war dabei deutlich geringer als der der kleineren [58].

2.1.2.1 Advektion

Während der konvektive Transport auf Dichteunterschiede im Fluid zurückzuführen ist, resultiert der advective Transport im Grundwasser aus einem Gefälle im hydrostatischen Potentialfeld. Dieses lässt sich mit der Bernoulli-Gleichung für eine stationäre, inkompressible und reibungsfreie Strömung beschreiben mit:

$$-g\nabla\left(\frac{p}{\rho g} + \frac{v^2}{2g} + z\right) = 0, \quad (2.3)$$

wobei g die Erdbeschleunigung, p der Druck, ρ die Fluidichte, v die Geschwindigkeit und z die geodätische Höhe ist.

Da der advective Transport in lokalen Bahngeschwindigkeiten im Porenraum erfolgt, werden diese Bahngeschwindigkeiten normalerweise in einer Abstandsgeschwindigkeit v_a zwischen zwei Punkten gemittelt. Diese gemittelte Abstandsgeschwindigkeit lässt sich mit dem Darcy-Gesetz beschreiben, welches eine spezielle Lösung der Navier-Stokes-Gleichung ist:

$$v_a = \frac{k_f i}{n_e}, \quad (2.4)$$

mit v_a für die mittlere Abstandsgeschwindigkeit, dem Proportionalitätsfaktor k_f für den Durchlässigkeitsbeiwert, i für den hydraulischen Gradienten und n_e für die effektive Porosität.

2.1.2.2 Diffusion

Die Diffusion beschreibt den Massentransport der aus der Brownschen Bewegung resultiert. Aufgrund ihrer ungeordneten Wärmebewegung stoßen Moleküle und Atome in Flüssigkeiten ständig aus allen Richtungen auf Teilchen. Dies führt zu einem Ausgleich der Konzentration innerhalb eines Konzentrationsgradienten und zur Konzentrationsminderung einer Stofffront über die Zeit. Dies ist formuliert im 1. Fickschen Gesetz:

$$\vec{j} = -D\nabla c, \quad (2.5)$$

mit der Teilchennettostromdichte j , dem Diffusionskoeffizienten D und der Partikelkonzentration c . D ist dabei eine nicht stoffspezifische Konstante, die von den thermodynamischen Eigenschaften des Systems abhängt. Die dynamische Viskosität der Moleküle in der Flüssigkeit ist stark temperaturabhängig. Da die Diffusion wiederum von ihr abhängt, ist auch die Diffusion temperaturabhängig. Für Partikel, die viel größer sind als die Moleküle der Flüssigkeit, lässt sich der Diffusionskoeffizient mittels der Stokes-Einstein-Gleichung bestimmen [59]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta}. \quad (2.6)$$

Hier ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, r der effektive Partikelradius und η die dynamische Viskosität.

2.1.2.3 Dispersion

Während die Diffusion (auch molekulare Diffusion genannt) aufgrund eines Konzentrationsunterschiedes und der Brownschen Bewegung existiert und somit unabhängig von der Fließrichtung ist, existiert die mechanische Dispersion aufgrund von variablen Fließgeschwindigkeiten in den Poren und Klüften sowie der Fließrichtung. Da beide Prozesse jedoch kaum getrennt berücksichtigt werden können, werden sie meist zu einem Term, der sogenannten hydrodynamischen Dispersion zusammengefasst:

$$D_h = \alpha \cdot v_a + D_m. \quad (2.7)$$

Hier ist D_h der hydrodynamische Dispersionskoeffizient, α die Dispersionslänge, v_a die mittlere Abstandsgeschwindigkeit und D_m der molekulare Diffusionskoeffizient.

Welcher Effekt zur Dispersion führt, hängt vom betrachteten Skalenbereich ab. Bei einer mikroskopischen Betrachtung führt ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil innerhalb der Poren oder Klüfte zur Vermischung der Konzentration (Taylor-Dispersion [60]). Die Taylor-Aris Transporttheorie nimmt an, dass gelöste Stoffe aufgrund der Brownschen Bewegung den gesamten Raum in einer Kluft oder Pore erreichen können. Bei Partikeln ist das aufgrund ihrer Größe (*size exclusion*) und durch Grenzflächeninteraktionen und damit einhergehenden repulsiven Kräften (*charge exclusion*) jedoch nicht möglich (siehe Abbildung 2.4). Das Geschwindigkeitsprofil in den Poren und Klüften führt daher zu einer höheren mittleren Fließgeschwindigkeit von Partikeln verglichen mit gelösten Stoffen. Dies erklärt auch den vergleichsweise geringen Dispersionskoeffizienten von Kolloiden. Dieses Transportsystem hat eine Gültigkeit für Kolloide, die viel kleiner als die Kluftöffnungen sind und nicht mit ihnen interagieren [61]. Wenn die Partikelgrößen in dem Bereich der Poren oder Kluftgrößen liegt, kommt es zum Siebeffekt (*pore exclusion* siehe Abbildung 2.3).

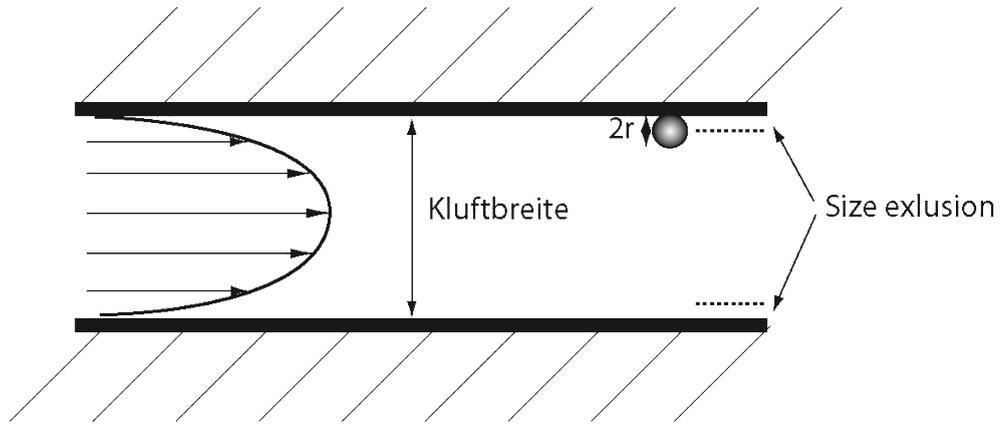


Abbildung 2.4: Beim Durchfluss von Kluft und Poren existiert ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil. Während gelöste Stoffe den gesamten Raum in der Kluft oder Pore erreichen, ist dies für Partikel aufgrund ihrer endlichen Größe nicht möglich (*size exclusion*). Dies führt zu einer höheren mittleren Fließgeschwindigkeit von Partikeln gegenüber gelösten Stoffen. Entnommen aus [43].

Nimmt das Verhältnis von Partikeldurchmesser zu Kluftöffnung zu, so erhöht sich auch der Unterschied zwischen der mittleren Geschwindigkeit der Partikel und von gelösten Stoffen [62]. James und Chrysikopoulos [63] entwickelten dafür mathematische Formeln, die die effektive Geschwindigkeit und den effektiven Dispersionskoeffizienten für sphärische Partikel in einer Einzelkluft der Breite b beschreiben:

$$v_{eff} = v \cdot \left[1 + \frac{d_P}{b} - \frac{1}{2} \left(\frac{d_P}{b} \right)^2 \right]; \quad (2.8)$$

$$D_{eff} = D_m + \frac{1}{210} \frac{v^2 b^2}{D_m} \left(1 - \frac{d_P}{b} \right)^6. \quad (2.9)$$

Hierbei ist v_{eff} die effektive Geschwindigkeit der Partikel, v die mittlere Fließgeschwindigkeit, d_P der Partikeldurchmesser, b die Kluftbreite, D_{eff} der effektive Dispersionskoeffizient und D_m der molekularer Diffusionskoeffizient.

Bei einer makroskopischen Betrachtung liegen der Dispersion die unterschiedlichen zurückgelegten Weglängen durch das System zugrunde. Dabei präferieren kolloidale Tracer aufgrund ihrer endlichen Größe meist größere und schnellere Kanäle. Da die mechanische Dispersion von der Fließstrecke abhängt, nimmt die longitudinale Dispersion mit zunehmender Betrachtungsskala ebenfalls zu. Wendland [64] geht jedoch in einer theoretischen Überlegung von einer asymptotischen Annäherung der longitudinalen Dispersion an einen Grenzwert aus.

Welcher Transportprozess dominiert, kann über die Péclet-Zahl Pe ausgedrückt werden

$$Pe = \frac{v_a \cdot x}{D_h}, \quad (2.10)$$

mit der mittleren Abstandsgeschwindigkeit v_a , dem Abstand x und dem hydrodynamischen Dispersionskoeffizient D_h . Bei einer Péclet-Zahl über 1 dominiert die Advektion, bei Zahl kleiner 1 die hydrodynamische Dispersion.

Der Transport von Kolloiden durch wassergesättigtes, homogenes und poröses Medium auf Basis von Advektion, hydrodynamischer Dispersion und Deposition (Filtration) kann mathematisch durch eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung beschrieben werden. So gilt für geringe Konzentrationen und Ionenstärken für die Konzentration von Kolloiden im Fluid $C_K(x, t)$ und die retardierten Kolloide $S(x, t)$ die eindimensionale Advektions-Dispersions-Gleichung [65]

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta_w} \frac{\partial S}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_K}{\partial x^2} - v_k \frac{\partial C_k}{\partial x}; \quad (2.11)$$

$$\frac{\rho_b}{\theta_w} \frac{\partial S}{\partial t} = k C_K. \quad (2.12)$$

Hierbei ist v_k die mittlere Partikelgeschwindigkeit im Fluid, ρ_b die Dichte des porösen Mediums, θ_w der volumetrische Wassergehalt, D_L der longitudinale Dispersionskoeffizient und k der Koeffizient der Partikeldepositionsrate. Bei einer impulsartigen Einspeisung der Kolloide bei $x = 0$ über den gesamten Querschnitt (Dirac-Impuls) kann diese partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung gelöst werden mit [66]

$$C_K(x, t) = \frac{M}{Q} \cdot e^{-kt} \cdot \frac{x}{2\sqrt{\pi D_L t^3}} \cdot e^{-(x-v_k t)^2/4D_L t}. \quad (2.13)$$

Hierbei ist M die Masse des injizierten Stoffes und Q der volumetrische Fluss. In Abbildung 2.5 ist eine von Dr. Christoph Neukum [43] berechnete beispielhafte Konzentrationsverteilung über die Transportstrecke zu unterschiedlichen Zeitpunkten für einen Depositionskoeffizienten von $1,4\text{h}^{-1}$ auf Basis dieser Lösung zu sehen. Es wurden dabei die Parameter $\frac{M}{Q} = 1,7 \cdot 10^5 \frac{\text{g s}}{\text{m}^{-3}}$, $D_L = 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ und $v = 1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ verwendet. Es zeigt sich eine starke Abnahme der Konzentration über die Zeit, während sich das Maximum der Durchbruchkurven kaum ändert. Die Partikel verbleiben nahe ihres Einspeisungsortes.

2.1.2.4 Kolloidstabilität und DLVO-Theorie

Die Stabilität von aquatischen Kolloidlösungen hängt von den Wechselwirkungen diverser Kräfte ab. Zu ihnen zählen die Gravitation und die Brownsche Bewegung, welche ihren Ursprung in Kollisionen der Flüssigkeitsmoleküle mit den Kolloiden hat. Sind die Partikel klein genug, so kompensieren die aus der Brownschen Bewegung resultierende Diffusion die durch die Gravitation erzeugte Sedimentation. Ein Gleichgewicht stellt sich ein und es entsteht ein Konzentrationsprofil [45]. In einer Sedimentationssäule lässt sich das Konzentrationsprofil durch die Boltzmann Formel beschreiben:

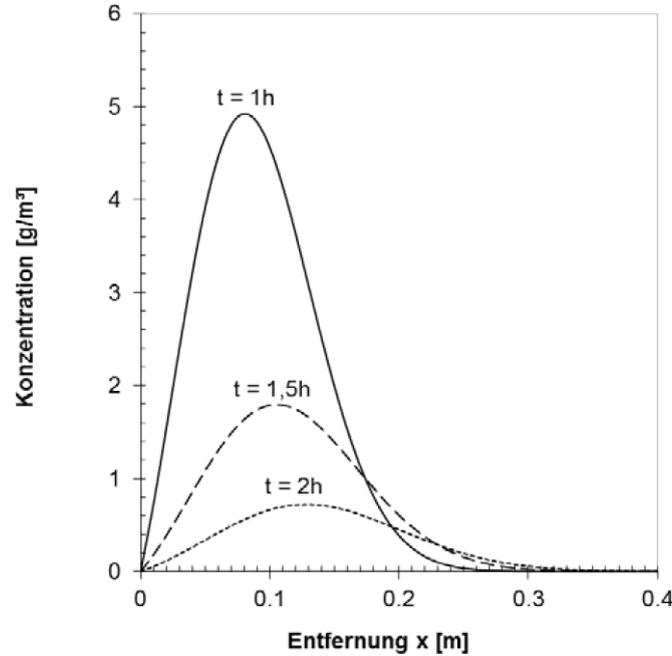


Abbildung 2.5: Mit Gleichung 2.13 berechnete Partikeldurchbruchskurven über die Entfernung von der Einspeisung. Entnommen aus [43].

$$c(h) = c_0 \cdot e^{\frac{-mgh}{kT}}. \quad (2.14)$$

Hierbei ist $c(h)$ die Teilchenkonzentration in der Höhe h , c_0 die Ausgangskonzentration, g die Schwerebeschleunigung und m die Teilchenmasse, die wiederum gegeben ist durch

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\rho, \quad (2.15)$$

mit dem Teilchenradius r und ρ für den Dichteunterschied zwischen Teilchen und Lösung. Zusätzlich dazu wird die Sedimentation durch die Scherkräfte der aquatischen Phase begrenzt, wobei dieser Effekt stark von der Partikelgröße abhängig ist:

$$v = \frac{2\Delta\rho \cdot r^2 g}{9\eta}. \quad (2.16)$$

Hierbei ist v die Sedimentationsgeschwindigkeit und η die dynamische Viskosität des Fluids. Dies bedeutet, dass nach Boltzmann auch instabile Systeme für eine gewisse Zeit keine Phasenseparation aufweisen können.

Des Weiteren spielen elektromagnetische Kräfte zwischen nichtpolaren Atomen, bzw. Molekülen eine große Rolle. Es handelt sich dabei um London-Van-der-Waals-Kräfte und die Bornsche Abstoßung, welche zusammen das Lennard-Jones-Potential ergeben. Betrachtet man zwei sphärische Partikel mit unterschiedlichen Radien r_1 und r_2 unter der Randbedingungen, dass der Abstand d zwischen den Partikeln kleiner sei als die Radien ($d \ll r_{1,2}$),

so lässt sich die Energie E_{vdW} , die aus der Van-der-Waals-Anziehungskraft resultiert beschreiben als [67]

$$E_{vdW} = -\frac{Ar_1r_2}{6d(r_1 + r_2)}. \quad (2.17)$$

Wobei A die Hamaker-Konstante ist, welche abhängig ist vom Material der Kolloide und des Mediums zwischen ihnen und die Dimension einer Energie besitzt. Für die gleichen Randbedingungen lässt sich die Anziehungskraft zwischen zwei Partikeln gleicher Größe vereinfachen auf [68]:

$$E_{vdW} = -\frac{Ar^2}{12d}. \quad (2.18)$$

Neben den beschriebenen elektromagnetischen Kräften wirken in wässrigen Medien zusätzlich elektrostatische Kräfte. Diese elektrostatischen Kräfte resultieren aus der Oberflächenladung von Partikeln bzw. Teilchen und führen zur Wechselwirkung mit Ionen im wässrigen Medium. Das Medium bleibt in seiner Gesamtheit dabei elektrisch neutral, es kommt jedoch zu Ladungsinhomogenitäten in der Nähe der Teilchen, welche in repulsiven Kräften resultieren. Es existieren dabei verschiedene Modelle zur Beschreibung der Ionenverteilung und den daraus resultierenden Potentialverläufen nahe der Partikeloberfläche (siehe Abbildung 2.6).

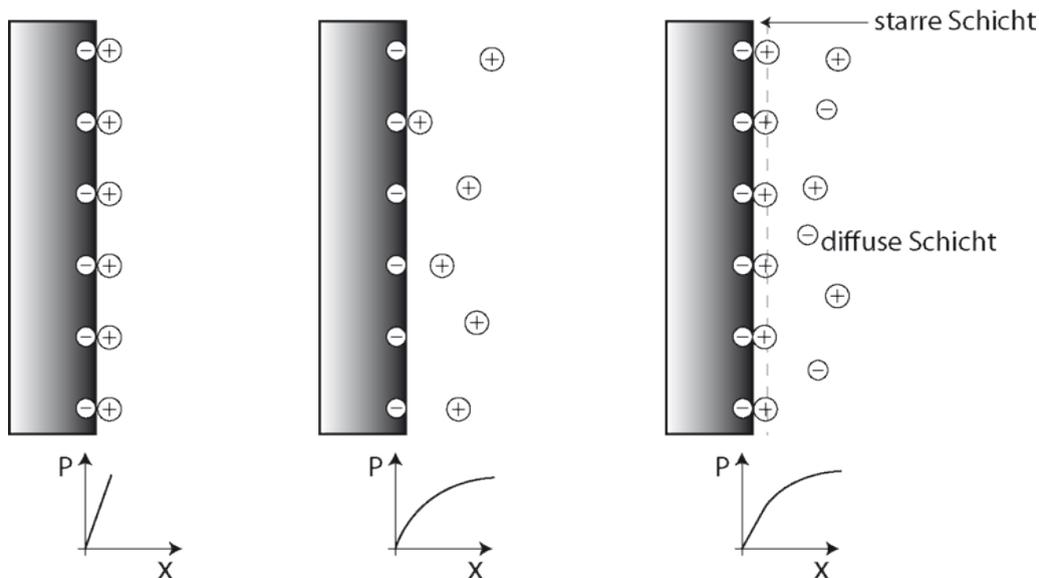


Abbildung 2.6: Ladungsverteilung und Potentialverlauf nahe einer geladenen Oberfläche mit dem Abstand x . Links nach dem Modell von Helmholtz, bei dem von einer starren Schicht von Gegenionen und einer linearen Verteilung des Potentialverlaufs senkrecht zur Oberfläche ausgegangen wird. In der Mitte nach dem Modell von Gouy-Chapman, bei dem von einer diffusen Verteilung der Gegenionen und einem daraus exponentiellen Verlauf (asymptotisch gegen Null) des Potentials ausgegangen wird. Rechts nach dem Modell von Stern, welches beide Modelle kombiniert. Entnommen aus [43].

Bei dem Modell von Helmholtz wird dabei von einer starren Schicht von Gegenionen und

einer linearen Verteilung des Potentialverlaufs senkrecht zur Oberfläche ausgegangen. Im Gegensatz dazu, geht das Modell von Gouy-Chapman von einer diffusen Verteilung der Gegenionen und einem daraus resultierenden exponentiellen Verlauf des Potentials aus, welches asymptotisch gegen Null strebt. Das Modell von Stern, welches heutzutage meist Verwendung findet, kombiniert diese beiden Modelle und geht von einer starren Schicht von Gegenionen direkt an der Oberfläche (Stern-Schicht) und einer folgenden diffusen Schicht aus. Dies resultiert in einem zunächst linearen und dann exponentiellen Verlauf des Potentials.

Die Potentialverteilung der diffusen Schicht in Abhängigkeit vom Abstand x zur Oberfläche kann dabei mit der Poisson-Boltzmann-Gleichung unter Annahme der Debye-Hückel-Approximation berechnet werden mit

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{\kappa x}. \quad (2.19)$$

$\Psi(x)$ ist hierbei das Potential im Abstand x , Ψ_0 das Potential bei $x = 0$ und κ der Debye-Hückel-Parameter. Der reziproke Wert $\frac{1}{\kappa}$ wird dabei auch Debye-Länge genannt und gibt den Abstand an, bei dem das Potential auf einen Wert $1/e$ des Ursprungswertes abgefallen ist. κ ist dabei von der Ionenstärke und der Ionenvalenz abhängig und lässt sich über

$$\kappa = \sqrt{\frac{2N_A e^2 I z^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T}}, \quad (2.20)$$

bestimmen. Hierbei steht N_A für die Avogadro-Konstante, e für die Elementarladung, I für die Ionenstärke, z für die Ionenvalenz (Ionenladung), ϵ für die elektrische Feldkonstante und ϵ_0 für die Permittivität (dielektrische Leitfähigkeit) der Lösung.

Für ein 1:1 Elektrolyt wie NaCl ergibt sich bei Raumtemperatur so zum Beispiel eine Debye-Länge von 3 nm bei einer Konzentration von 0,01 M, 30,4 nm bei 10^{-1} M und 960 nm in destilliertem Wasser (kaum noch gelöste Ionen). Die Oberflächenladung des Partikels oder Kollektors sowie die Ionenladung der Flüssigkeit spielen eine erhebliche Rolle in der Stabilität von kolloidalen Dispersionen. Hohe Ionenladungen verringern nicht nur die Reichweite der abstoßenden Kräfte, sondern auch die für die Aggregation zu überwindende Energiebarriere. Die Ionenvalenz hat ebenfalls einen Einfluss, da Ionen mit höherer Valenz die Ausdehnung der diffusen Doppelschicht verringern. Geringe Oberflächenladungen begünstigen ebenfalls die Aggregation, während höhere Ladungen zu höheren Abstoßungskräften und so zu stabileren kolloidaler Dispersionen führen.

Bringt man die anziehenden Van der Waals-Kräfte und die abstoßenden Kräfte der Doppelschichten zusammen, erhält man die Gesamtenergie zweier geladener Oberflächen, die DLVO-Theorie (siehe Abbildung 2.7). Benannt nach ihren Entdeckern Boris Derjaguin, Lew Dawidowitsch Landau, Evert Verwey und Theodoor Overbeek ist sie ein wichtiges Werkzeug zur Erklärung der Stabilität von Kolloiddispersionen.

Die Dispersion befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht im primären Minimum der potentiellen Energie, das heißt wenn die Partikel aggregiert sind. Für größere Abstände

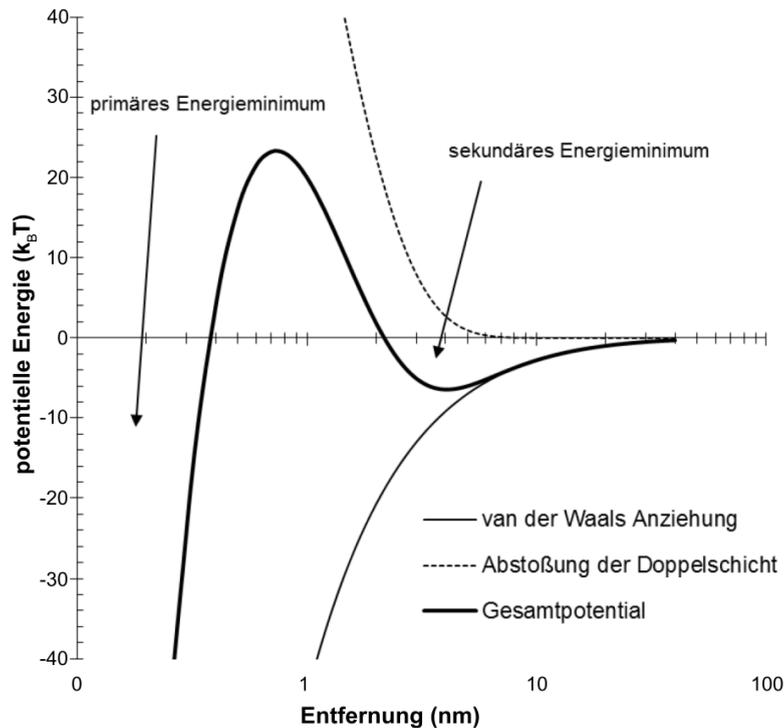


Abbildung 2.7: Verlauf der potentiellen Energie zwischen einer ebenen Kollektoroberfläche und einem Partikel nach der DLVO-Theorie. Aufgrund der sehr geringen Reichweite wurde hier die Bornsche Abstoßung vernachlässigt. Entnommen und verändert aus [43].

kann die Dispersion im sekundären Minimum metastabil sein, da für eine weitere Annäherung der Teilchen eine Potentialbarriere überwunden werden muss. Die am leichtesten zu beeinflussende Größe ist die Ionenstärke, da eine höhere Stärke zur Herabsetzung der Reichweite der elektrostatischen Abstoßung führt und die Energiebarriere verringert. Ebenfalls Einfluss haben können Prozesse, die zur Veränderung der Oberflächenladung führen. Dies können zum Beispiel pH-Wert-Änderungen sein, die zur Protonierung von Oberflächengruppen führen. Eine hohe Oberflächenladung führt allgemein zu stabilen kolloidalen Systemen, während eine geringe Ladung zur Agglomeration und Flockulation führen.

Neben den zuvor beschriebenen DLVO-Kräften, haben auch Nicht-DLVO-Kräfte einen Einfluss auf die Stabilität von Kolloiden. Diese wirken vor allem wenn sich der Abstand zweier Oberflächen auf wenige Nanometer annähert. Zu ihnen zählen Wasserstoffbrückenbindungen, Hydrationsdruck, sterische Interaktion, Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen und hydrophobe Kräfte. Diese Kräfte sind in der Erweiterten DLVO-Theorie [69] beschrieben, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

2.1.2.5 Elektrophorese und Zeta-Potenzial

Das Zeta-Potenzial ζ ist das elektrische Potential an der Abscherschicht eines Partikels in einer Suspension. Die Elektrophorese ist eine Möglichkeit, diese elektrostatischen Oberflächeneigenschaften von Partikeln zu bestimmen. Dabei wird ein externes elektrisches Feld E genutzt um die geladenen Teilchen in der Dispersion zu bewegen. Die auf das Teilchen wirkende Kraft \vec{F} ist dabei:

$$\vec{F} = -q \cdot \vec{\nabla} \Psi = q \cdot \vec{E} \quad (2.21)$$

Dieser Kraft wirkt die Scherkraft des Dispersionsmediums entgegen, was bedeutet

$$qE = 6\pi\eta r v \quad (2.22)$$

und resultiert in einer gleichmäßigen Geschwindigkeit

$$v = \frac{qE}{6\pi\eta r}. \quad (2.23)$$

An dieser Stelle muss die Grenzschicht berücksichtigt werden, die das Teilchen bei seiner Bewegung mit sich zieht. Deshalb wird ein größerer Radius a (hydrodynamischer Radius) angenommen. Das elektrische Potential ζ an der Oberfläche aus Teilchen und Grenzschicht ist

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon a}, \quad (2.24)$$

mit der Dielektrizitätskonstante ϵ und ζ der Potentialdifferenz zwischen dem bewegten und unbewegten Teil der elektrischen Doppelschicht um das Teilchen. Dieses Zeta-Potential ändert sich dabei mit den Oberflächeneigenschaften der Partikel. Damit ergibt sich für die Geschwindigkeit der Teilchen in der Dispersion:

$$v_P = \frac{2\epsilon\zeta E}{3\eta} f(\kappa r). \quad (2.25)$$

Der Korrekturfaktor $f(\kappa r)$ stammt dabei aus der Verzerrung der Ladungswolke um das Partikel bei der Bewegung, bei der Ladungen verloren werden und neue hinzukommen. Dieser Faktor ist in allgemeiner Form sehr komplex und abhängig vom Produkt des Debye-Hückel Parameters κ und des Partikelradius. Dabei geht $f(\kappa r)$ gegen 1 wenn die Partikel klein und die Elektrolytkonzentration niedrig ist (Hückel-Grenzbedingung) und gegen 1,5 wenn die Partikel groß und der Elektrolytgehalt hoch ist (Smoluchowski-Grenzbedingung) (siehe Abbildung 2.8).

In der Praxis können sogenannte Zetasizer genutzt werden um das Zeta-Potential von Partikeln zu bestimmen. Diese nutzen die dynamische Lichtstreuung (DLS) um den hydrodynamischen Radius a der Teilchen zu bestimmen und eine Laser-Doppler-Geschwindigkeitsmessung um die Geschwindigkeit der Partikel unter Elektrophorese zu messen.

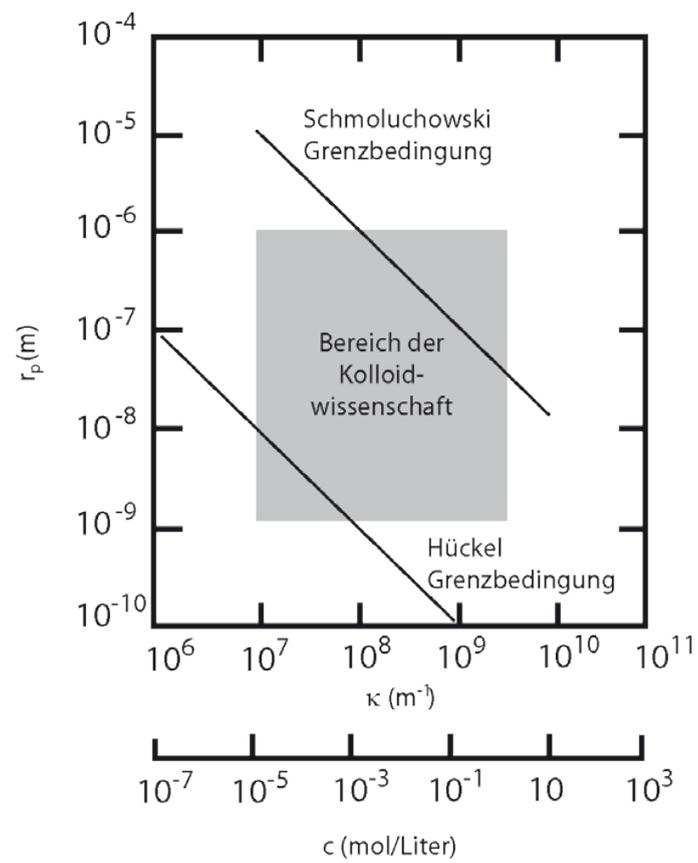


Abbildung 2.8: Grenzbedingungen nach Hückel und Smoluchowski hinsichtlich Kolloidradius und 1:1 Elektrolytkonzentration. Entnommen aus [43]

2.2 Geothermie

Bei der 21. UN-Klimakonferenz 2015 in Paris einigten sich Repräsentanten aus aller Welt auf das Ziel, die globale Erderwärmung auf unter 2°C zu begrenzen. Um dieses Ziel zu erreichen bedarf es einer konsequenten Klimaschutzpolitik. Bis circa 2040 soll die Nutzung fossiler Brennstoffe weltweit eingestellt werden und durch CO_2 -neutrale und erneuerbare Energiequellen ersetzt werden [70].

Eine mögliche Energiequelle stellt dabei die Geothermie dar. Durch die Gewinnung der in der Erdkruste gespeicherten Wärme erschließt die Geothermie zudem eine grundlastfähige und permanente Energiequelle. Im folgenden soll nun ein genauerer Blick auf verschiedene Möglichkeiten der geothermischen Energiegewinnung geworfen werden [71].

2.2.1 Oberflächennahe Geothermie

Im Allgemeinen werden bei der oberflächennahen Geothermie Systeme genutzt, die von wenigen Metern bis zu 150 Metern (manchmal bis zu 400 Metern) in die Erde reichen. Aufgrund der geringen Temperatur in diesen Tiefen (bis etwa 25°C) werden diese Systeme in Verbindung mit einer Wärmepumpe genutzt, die für die Temperaturerhöhung auf die gewünschte Endtemperatur sorgt. Zu ihnen zählen unter anderem Erdwärmekollektoren, Erdwärmesonden und Zweibrunnensysteme (siehe Abbildung 2.9), die ihren Einsatz vor allem beim Heizen und Kühlen in Haushalten, der Industrie und Landwirtschaft finden. Bei Erdwärmekollektoren werden im Allgemeinen in sehr geringer Tiefe (< 5 Meter) horizontal Sondenkreisläufe verlegt, deren Rohrlänge mehrere hundert Meter erreichen können. In den Rohrleitungen zirkuliert eine Flüssigkeit die der Umgebung die Wärme entzieht oder zuführt und in Verbindung mit einer Wärmepumpe so dem Heizen oder Kühlen dienen kann. Dabei wird die in der obersten Erdschicht gespeicherte Sonnenenergie genutzt, die durch direkte Einstrahlung, durch Niederschlag oder Übertrag aus der Luft in die Erde übergeht. Bei Erdwärmesonden wird im Gegensatz dazu eine vertikale Bohrung vorgenommen (bis zu 400 Meter tief) und ein durchflossenes, geschlossenes Rohrsystem eingesetzt. Auch hier kann die zirkulierende Flüssigkeit in Verbindung mit einer Wärmepumpe zum Heizen oder Kühlen genutzt werden. Anders als bei den Erdwärmekollektoren wird hier jedoch nicht die indirekte Solarenergie genutzt, sondern direkt dem Umgebungsgestein die Wärme entzogen. Im Unterschied dazu handelt es sich bei Zweibrunnensystemen nicht um ein abgeschlossenes Kreislaufsystem. Hierbei wird Grundwasser durch eine Pumpe gefördert, dem Wasser die Wärme entzogen oder hinzugefügt und dann über eine zweite, etwas entfernte Bohrung wieder dem Grundwasserleiter zurückgeführt.

2.2.2 Tiefe Geothermie und Enhanced Geothermal Systems (EGS)

Bei der tiefen Geothermie werden Lagerstätten tiefer als 400 Meter erschlossen. Dabei wird zwischen Hochenthalpie- ($>200^{\circ}\text{C}$) und Niedenthalpie-Lagerstätten ($< 200^{\circ}\text{C}$) unterschieden. In nicht vulkanischen Gebieten treten Hochenthalpie Lagerstätten, von lokalen Ausnahmen abgesehen, jedoch nicht auf. Diese sind geologische Wärmeanomalien die meist mit aktivem Magmatismus einhergehen und mehrere hundert Grad heiße Fluide in nur wenigen hundert bis tausenden Metern Tiefe aufweisen können.

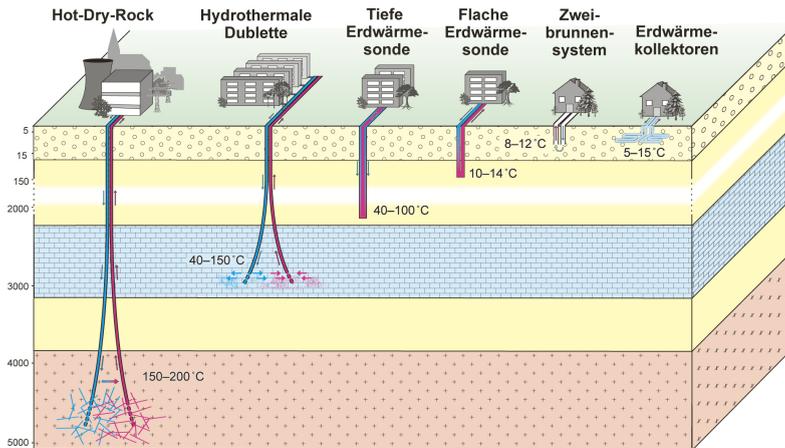


Abbildung 2.9: Schemata zur Nutzungsmöglichkeit von Geothermie. Quelle: LFM Bayern

In der Niedertemperatur Geothermie ($< 200\text{ °C}$) wird überwiegend das im Untergrund in Grundwasserleitern (Aquifer) vorhandene warme oder heiße Wasser genutzt (hydrothermale Systeme). Die häufigste Nutzung von hydrothermalen Systemen erfolgt über eine hydrothermale Dublette, bei der über eine Förderbohrung das warme oder heiße Wasser aus der Tiefe gefördert und nach dem Wärmeentzug über eine Injektionsbohrung wieder zurückgeführt wird. Das Wasser wird dabei entweder direkt oder über Wärmetauscher zu Heizzwecken in Nah- und Fernwärmenetzen oder ab einer Temperatur von über 120 °C zur Stromproduktion genutzt (Binär-System).

Der größte Teil der weltweiten Stromproduktion durch Geothermie erfolgt aus Hochenthalpie-Feldern, bei denen bereits in geringer Tiefe von wenigen tausend Metern Aquifer mit hohen Temperaturen existieren ($> 200\text{ °C}$). Aufgrund der höheren Temperaturen kann dort mittels Dry-Steam- oder Flash-Steam-Kraftwerken (trockener und feuchter Dampf) aufgrund des besseren Wirkungsgrades (siehe Abschnitt 2.2.3) effizient Strom gewonnen werden.

Neben den hydrothermalen Systemen existieren auch petrothermale Systeme, bei denen die Gewinnung der geothermischen Energie aus dem tieferen Untergrund unabhängig von Wasser führenden Horizonten erfolgt. Diese Systeme werden mit dem umfassenden Begriff Enhanced Geothermal Systems (EGS), früher auch als Hot-Dry-Rock bekannt, zusammengefasst. Bei ihnen wird im Gegensatz zu hydrothermalen Systemen nicht aus einem Grundwasserleiter die Wärme entzogen, sondern überwiegend die direkt im tiefen Gestein ($> 3000\text{ Meter}$) gespeicherte Wärme genutzt. Das Gestein in diesen Tiefen ist in der Regel zwar zerklüftet und enthält kleinere Mengen Wasser, es ist jedoch nicht durchlässig genug für eine wirtschaftliche Nutzung durch Geothermiekraftwerke. Deshalb wird die natürliche Permeabilität durch Stimulationstechniken, wie der hydraulischen Stimulation oder der Säurebehandlung erhöht (*enhanced*). Dies erlaubt größere Mengen Wasser durch das Gestein zu pressen, welches sich dort stark erwärmt und mittels einer zweiten Bohrung wieder an die Oberfläche gefördert wird.

2.2.3 Carnot-Wirkungsgrad bei geothermischer Energiegewinnung

Um zu verstehen, warum vor allem Hochenthalpie Lagerstätten und EGS für die Stromgewinnung mittels Geothermie interessant sind, muss ein Blick auf den Carnot-Wirkungsgrad

geworfen werden. Der Carnot-Wirkungsgrad η ist der höchste theoretische Wirkungsgrad, der bei einer Umwandlung von Wärme in mechanische Energie erzielt werden kann und wird wie folgend berechnet:

$$\eta = 1 - \frac{T_a}{T_z}. \quad (2.26)$$

Hierbei ist T_a die Wärmeabfuhr und T_z die Wärmezufuhr in Kelvin (K). Dabei wird vorausgesetzt, dass die Wärme bei konstanten Temperaturen zu- und abgeführt wird. Wie in Abbildung 2.10 zu sehen, kann bei einer Wärmezufuhr von 50°C und einer Wärmeabfuhr von 20°C nur einen maximalen Wirkungsgrad von 0,09 erreicht werden. Bei einer Wärmezufuhr von 100°C steigt der maximale Wirkungsgrad auf 0,21 und bei einer Zufuhr von 200°C ist bereits ein Maximum von 0,38 erreichbar. Auch wenn diese nur maximale theoretische Wirkungsgrade sind und andere Modelle niedrigere, aber realistischere Maxima ergeben [72], zeigt sich doch sehr deutlich warum eine Stromgewinnung aus Geothermie erst ab Temperaturen über 120°C wirtschaftlich sinnvoll ist und ab über 200°C auch lukrativ.

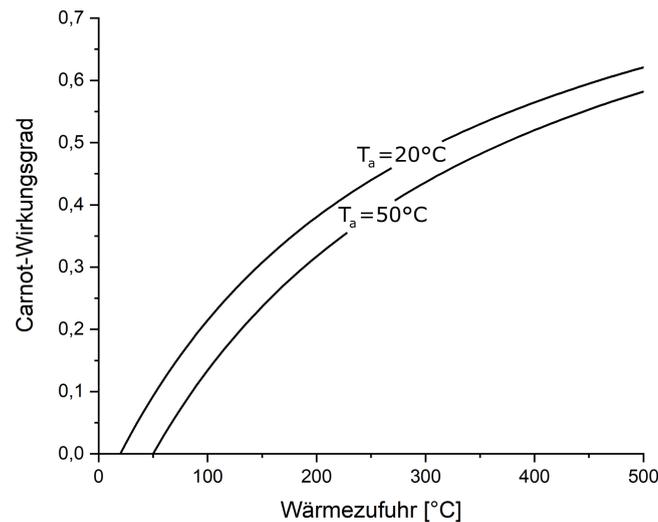


Abbildung 2.10: Carnot-Wirkungsgrad bei einer Wärmeabfuhr von 20°C und 50°C

Während der Carnot-Wirkungsgrad durch einen möglichst großen Unterschied zwischen zu- und abgeführter Wärme gesteigert wird, ist dies jedoch in der Praxis meist nicht möglich. So wird das aus einer Förderbohrung entnommene heiße Wasser nach der Wärmeentnahme meist, wie zuvor beschrieben, durch eine zweite Injektionsbohrung wieder in den Untergrund zurückgepumpt. Wurde das Wasser dabei zu stark abgekühlt, kann es dabei zu starken Ausfällungen und Ablagerungen von Mineralen und Salzen kommen. Ebenfalls kann es unter Umständen zu einem *thermal breakthrough* kommen. Dies bedeutet, dass das injizierte Wasser auf seinem Weg zurück zur Förderbohrung nicht wieder seine vorherige Temperatur erreicht und das neu geförderte Wasser kühler als zuvor ist. Dies kann zur Abkühlung des gesamten lokalen geothermischen Systems führen, welches dann Wochen

bis hin zu Monaten zur Regeneration benötigt. Aus diesen Gründen wird die Temperatur des rückgeführten Wassers meist auf Temperaturen zwischen 40 °C und 80 °C, abhängig vom Reservoir und dem Abstand zwischen Förder- und Injektionsbohrung, begrenzt [73].

2.2.4 Reservoircharakterisierung und -exploration

Die Charakterisierung und Exploration von unterirdischen Reservoiren und die Bestimmung verschiedener Parameter wie der Temperaturverteilung, den pH-Werten, der Salinität, der Porosität, der Permeabilität und des Drucks sind von größter Wichtigkeit um die Profitabilität der Erschließung für geothermische Nutzung oder dem Abbau von Öl und Gas abschätzen zu können. Auch im laufenden Betrieb kann nur eine ständige Kontrolle dieser Parameter einen anhaltenden Erfolg gewährleisten [74, 75]. Die Unzugänglichkeit solcher Reservoire, die sich meist kilometertief unter dichtem Gestein befinden, macht eine solche Charakterisierung zu einer schwierigen Aufgabe [76, 77]. Um dennoch mehr Informationen über potentielle Reservoire und mögliche Eigenschaften und Nutzbarkeit zu erhalten werden daher verschiedenste Methoden genutzt, von denen einige hier aufgelistet werden:

- **Geologische Kartierung an der Oberfläche**
Eine detaillierte Kartierung der Gesteinstypen, Gesteinsausbildungen und der tektonischen Merkmale an der Oberfläche liefern Hinweise über potentielle geothermische Lagerstätten unter der Erde [78].
- **Luft- und satellitengestützte Radiometrie**
Hierbei kommt sowohl Infrarot Sensorik zum Einsatz (Thermal Infrared Remote Sensing), um lokale Wärme-Anomalien zu detektieren, als auch Multiband-Messungen um auffällige Anomalien in der Reflexion von elektromagnetischer Strahlung zu messen, die auf hydrothermale Reservoire hinweisen können [79].
- **Seismische Methoden**
Über die Verteilung der Schallwellengeschwindigkeit und deren Dämpfung in einem Gebiet können Informationen über das geothermische System gewonnen werden. Dabei wird unterschieden zwischen aktiven und passiven Methoden. Während bei aktiven Methoden externe Energiequellen wie Explosionen zum Einsatz kommen, wird bei den passiven Methoden die seismische Aktivität des Gebiets genutzt [80].
- **Magnetische Methoden**
Bei diesen Methoden werden magnetische Anomalien im Untergrund untersucht, die auf potentielle geothermische Anomalien hinweisen können. Dabei wird ausgenutzt, dass beim Überschreiten der Curie-Temperatur kein statischer Ferromagnetismus mehr auftritt [81].
- **Elektromagnetische Methoden**
Zeitlich variierende Magnetfelder im Erdinneren erzeugen elektrische Ströme und dementsprechend elektrische Felder, welche wiederum sekundäre magnetische Felder erzeugen. An der Erdoberfläche können diese Felder dann gemessen werden und können so Einblick in die elektrische Leitfähigkeit des Untergrunds geben [82].
- **Gravimetrische Methoden**
Diese Methoden werden genutzt um geologische Formationen und Störungszonen

unterschiedlicher Dichte durch deren Einfluss auf die Schwerkraft an der Oberfläche zu detektieren [83].

Die genauesten, dafür auch kostenintensivsten, Daten liefern jedoch Bohrungen [84]. An ihnen können direkt die physikalischen Eigenschaften und chemische Zusammensetzung des Reservoirs in der unmittelbaren Umgebung der Bohrlöcher bestimmt werden. Um Informationen über größere Teile des Reservoirs zu erhalten werden daher Pump- und Tracerversuche (siehe Abschnitt 2.2.5) an multiplen Bohrungen unternommen. Alle so gesammelten Informationen können dann in Verbindung mit einer computergestützten Modellierung für ein besseres Verständnis des Reservoirs sorgen und ermöglichen so eine effiziente und profitable Erschließung und Nutzung.

2.2.5 Tracerversuche in der Hydrogeologie - Stand der Technik

Bereits im Jahr 1877 wurde der erste quantitativ auswertbare Tracerversuch durchgeführt [85]. Dabei sollte der Zusammenhang zwischen der Donauversinkung und der Aachquelle nachgewiesen werden. Dazu gab Prof. A. Knop von der Technischen Hochschule Karlsruhe dem Wasser an der Versinkung 10 Kilogramm Fluorescein-Natrium (Uranin), 1200 kg Schieferöl und 20 Tonnen Natriumchlorid bei. 60 Stunden später konnten alle drei als „prachtvoll grünleuchtendes“ Salzwasser im Aachtopf nachgewiesen werden [86].

Heutzutage existieren eine Vielzahl von Tracern, welche von Isotopen (stabil und radioaktiv) zu Molekülen und Partikeln reichen. Besondere Bedeutung haben dabei Fluoreszenztracer erlangt, da sie auch in kleinsten Konzentrationen mit hohem Signal/Rausch Verhältnis detektiert werden können. Zudem ist ihre Detektion schnell und kostengünstig und ihre spezifische Kombination an Emissions- und Anregungswellenlänge erlaubt eine genaue Identifikation, selbst beim Einsatz multipler Tracer. In Abbildung 2.11 ist die Eingabe eines fluoreszierenden Tracers (Uranin) in einen Karst-Grundwasserleiter im Gebiet von Hochifen-Gottesacker zu sehen.

Tabelle 2.1: Liste wichtiger fluoreszierender Molekulartracer. Entnommen aus [87].

Tracer	pH-Wert	Absorption (nm)	Emission (nm)	$\Delta\lambda$
Na-Naphthionat	neutral	320	430	110
Tinopal	neutral	346	435	89
Pyranin	sauer	405	445	40
Pyranin	basisch	455	512	57
Uranin	basisch	491	512	21
Eosin	sauer	516	538	22
Amidorhodamin G	neutral	530	551	21
Sulfurhodamin B	neutral	564	583	19

In Tabelle 2.1 findet sich eine Liste wichtiger Molekulartracer mit ihren Absorptions- und Emissionswellenlängen. Bei der Wahl des passenden Tracers muss auf den pH-Wert des Reservoirs geachtet werden, da einige der Farbstoffe ein pH-abhängiges Verhalten aufweisen. Dies reicht von einer starken Verminderung der Emissionsintensität (Uranin) bis zu einer Verschiebung der Absorptionswellenlänge (Pyranin).



Abbildung 2.11: Uranin Injektion in einem Karst-Grundwasserleiter in Hochifien-Gottesacker.
Entnommen aus [87]

Tracertests in geothermischen Reservoiren finden in zwei Formen [88], *single-well* und *multi-well*, statt. Bei *single-well* wird nur eine einzige Bohrung genutzt. Dazu wird Wasser mit einem Tracer versetzt und über die Bohrung in das Reservoir injiziert. Dort verbleibt es eine gewünschte Zeit, bevor das mit Tracern versetzte Wasser wieder abgepumpt wird. Über den Vergleich der physikochemischen Eigenschaften vor und nach der Injektion lassen sich dann Informationen über die chemische Eigenschaften des Untergrunds, über die Struktur des Reservoirs und über den Wärmetransport gewinnen. Die gesammelten Informationen geben jedoch nur Aufschluss über die unmittelbare Umgebung des Bohrlochs. Daher finden vor allem *multi-well* Tests ihren Einsatz. Bei ihnen findet sich neben der Injektionsbohrung auch mindestens eine Förderbohrung, an der fortlaufend oder in Intervallen die Tracerkonzentration und die physikochemischen Eigenschaften des gefördert Wassers bestimmt werden. Dies erlaubt Aussagen über Fließwege und Verbindungen, Fließgeschwindigkeiten und -zeiten sowie Aussagen über Diffusion, Dispersion und Retardation im Reservoir. Solche Tracertests können dabei für die anfängliche Charakterisierung und Bewertung eines Reservoirs genutzt werden sowie auch für eine fortlaufende Kontrolle im laufenden Betrieb eines geothermischen Kraftwerks [89].

Noch mehr Informationen über die Eigenschaften (wie z.B. Temperatur eines Reservoirs) können sogenannte *smart tracers* liefern, welche eine irreversible chemische Transformation (Hydrolyse) abhängig von den Konditionen im Reservoir erleben. Diese Art von molekularen Tracern hat jedoch Nachteile. Zum einen müssen aufgrund der Sorption und Dispersion große Mengen der teilweise sehr teuren Stoffe genutzt werden, um diese an der Förderbohrung noch nachweisen zu können [90,91]. Zum anderen haben diese chemischen

Transformationen keinen scharfe Schwelle an der sie auftreten. Dies macht es zum Beispiel sehr schwer zwischen einer langen Verweildauer bei mittlerer Temperatur und einer kurzen Verweildauer bei hoher Temperatur zu unterscheiden (Akkumulierungsproblem) [92]. Dies versuchen die *smart tracers* zu kompensieren, indem mehrere Moleküle der gleichen Familie, welche unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Hydrolyse aufweisen, parallel verwendet werden. Dies zieht jedoch weitere Probleme mit sich. So müssen die unterschiedlichen Moleküle das gleiche Sorptionsverhalten aufweisen um sicherzustellen, dass sie auch gleichzeitig durch das Reservoir transportiert werden. Zudem verteuert dieser Ansatz diese Experimente weiter. Dazu kommt, dass eine chemische Reaktion wie die Hydrolyse stark pH-Wert abhängig ist. All dies bedingt einer gute Vorkenntnis über Konditionen im Reservoir wie Fließgeschwindigkeit, pH-Wert, Temperatur und Weglänge um derartige *smart tracers* richtig nutzen und auswerten zu können.

Eine Weiterentwicklung der molekularen *smart tracers* sind *smart colloidal tracers* [93–95]. Dabei werden funktionalisierte Nanopartikel eingesetzt, welche einige der Nachteile der chemischen Tracer vermeiden und dabei weitere Möglichkeiten für die Exploration der Reservoirs bieten. Zum einen sind die Nanopartikel klein genug um durch poröse Gesteinsschichten transportiert zu werden [96], während sie gleichzeitig eine große Konzentration an Molekülen darstellen, was eine Detektion bei viel kleinerer Konzentration möglich macht [97]. Zudem können multiple chemische Marker in einem Nanopartikel vereint werden.

Temperatursensitive Nanomaterialien finden ihren Einsatz bereits in der Biomedizin. Sie dienen dort der *drug delivery* zu bestimmten körpereigenen Zellen [98] oder liefern Arzneimittel zu bestimmten Regionen im Körper, wo sie diese unter kontrollierten Raten freigeben [99–101]. Während diese temperatursensitiven Nanomaterialien für Temperaturen um 37 °C entworfen wurden, wächst seit Jahren auch das Interesse an Nanomaterialien zur Exploration und Charakterisierung der Eigenschaften von unterirdischen Reservoirs mit teils viel höheren Temperaturen [97]. Die Ideen reichen dabei von modifizierten Quantendots [102] zu verkapselten Nanoreaktoren [103] bis hin zu futuristischen Nanorobotern [104].

Auf zwei Ansätze soll hier genauer eingegangen werden. Die Idee hinter dem ersten Ansatz sind kovalent an Siliciumdioxidnanopartikel gebundene fluoreszierende Tinten, bei denen die kovalente Bindung irreversibel durch hohe Temperatur zerstört werden soll [105]. Die Fluoreszenzeigenschaften der Tinten ändert sich durch die kovalente Bindung an die Oberfläche der Nanopartikel, sodass zwischen freier und gebundener Tinte unterschieden werden kann. Problematisch bei dieser irreversiblen Änderung ist jedoch das breite Spektrum der Temperatur bei der dieser Vorgang auftritt, welches es unmöglich macht genauere Aussagen über Temperaturschwellen zu machen. Zudem erlaubt dieser Ansatz nicht verschiedene Temperaturschwellen zu definieren die detektiert werden sollen.

Ein weiterer Ansatz sind Siliciumdioxidnanopartikel, welche DNA (engl. *Deoxyribonucleic acid*) und RNA (engl. *Ribonucleic acid*) umkapseln [94]. Der große Vorteil dabei ist, dass mittels künstlicher DNA eine praktisch unendliche Anzahl an einzigartigen Tracer erschaffen werden können, die später durch eine Polymerase-Kettenreaktion identifiziert und quantifiziert werden können. Die Temperaturdetektion erfolgt dabei durch die Nutzung der

irreversiblen Degradation der Nukleinsäuren durch Temperatureinwirkung. Dabei werden DNA und RNA simultan eingesetzt, da die Abhängigkeit ihrer Degradationsgeschwindigkeit von den Umgebungstemperaturen unterschiedlich ist. Dennoch steht dieser Ansatz vor dem Problem, dass der Zerfall der beiden Nukleinsäuren oberhalb einer Temperatur von etwa 55 °C kumulativ ist. Dies erschwert im Nachhinein die Unterscheidung zwischen einer langen Verweildauer bei mittlerer Temperatur und einer kurzen Verweildauer bei hoher Temperatur, insbesondere bei nicht konstanten Temperaturen, wie sie in einem Durchfluss durch ein geothermisches Reservoir zu erwarten sind. Zudem ist das Temperaturfenster bei dem diese Partikel Einsatz finden können mit 55-75 °C sehr gering. Unterhalb dieser Temperaturen findet keine signifikante Degradation statt, während oberhalb dieser Temperaturen die Nukleinsäuren zu schnell zerstört würden.

2.3 Fluoreszenz

Die Fluoreszenz ist eine Form der Lumineszenz, genauer gesagt der Photolumineszenz. Dabei führt die Absorption eines Photons zur Anregung eines Moleküls aus dem Grundzustand in einen energetisch höheren Zustand, gefolgt von der Emission eines neuen Photons als Abregungsmechanismus. Dies ist ein vergleichsweise schneller Prozess mit typischen Raten von 10^8 s^{-1} . Die in dieser Arbeit vorgestellten Reporting Nanoparticle Tracer nutzen fluoreszierende Moleküle für ihre Detektion und Funktionalität, daher soll an dieser Stelle genauer auf die Mechanismen hinter der Fluoreszenz eingegangen werden.

Während die ersten Beobachtungen von Fluoreszenz bis ins 16. Jahrhundert zurückreichen, wurde der Begriff Fluoreszenz erst Mitte des 19. Jahrhunderts durch den britischen Wissenschaftler Sir George Gabriel Stokes geprägt [106]. Dieser beschrieb erstmals das Auftreten von Fluoreszenz am Mineral Calciumfluorit (Flussspat/Fluorit) und prägte damit den noch heute verwendeten Begriff. Er war auch der Erste, der die nach ihm benannte Rotverschiebung zwischen Anregungs- und Emissionsspektrum beschrieb.

2.3.1 Jabłoński-Diagramm

Die Vorgänge, die nach einer photonischen Anregung in einem Molekül stattfinden können, lassen sich besonders anschaulich in einem Jabłoński-Diagramm darstellen, welches 1935 von Alexander Jabłoński als Modell zur Erklärung von Fluoreszenz publiziert wurde [107]. Ein solches Diagramm findet sich in Abbildung 2.12.

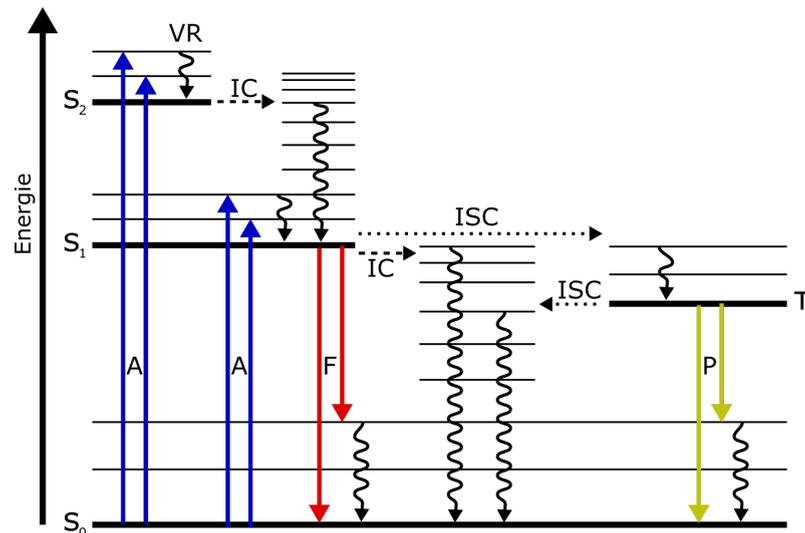


Abbildung 2.12: Jabłoński-Diagramm. Zu sehen sind die beteiligten elektronischen Zustände mit ihren Schwingungsniveaus sowie die strahlungsgekoppelten Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenzuständen (Absorption A (blau), Fluoreszenz F (rot), Phosphoreszenz P (gelb)). Die vertikal geschlängelten Linien stellen eine Schwingungsrelaxation (VR) innerhalb desselben Elektronenzustandes dar. Die horizontal unterbrochenen Linien veranschaulichen strahlungslose isoenergetische Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenzuständen (mit Multiplizitätserhalt IC und unter Multiplizitätswechsel ISC). Nach [108].

Zu sehen sind die ersten drei Singulett-Zustände S_0 , S_1 und S_2 sowie der erste Triplett-Zustand T_1 mit ihren jeweiligen Schwingungszuständen. Wird ein Molekül durch die Absorption eines Photons elektronisch aus dem Grundzustand S_0 angeregt, so erfolgt zunächst ein Übergang in einen höheren angeregten Zustand. Dem Frank-Condon-Prinzip zufolge

werden dabei solche Übergänge bevorzugt, bei denen die Vibrationswellenfunktion zueinander kompatibel sind. Dementsprechend werden wahrscheinlicher höhere Schwingungsniveaus von S_1 und S_2 angeregt. Durch Kollisionen mit anderen Molekülen und Atomen gibt das Molekül jedoch Energie ab und relaxiert innerhalb von Pikosekunden in den Schwingungsgrundzustand (Vibrationsrelaxation).

Falls eine Anregung in einen höheren Zustand S_n mit $n > 1$ erfolgt, so findet innerhalb von 10^{-14} Sekunden ein innere Konversion (engl. *internal conversion* - IC) statt. Dabei erfolgt ein strahlungsloser Übergang in den Zustand S_1 . Dies ist beschrieben in der Kasha-Regel [109], welche besagt, dass eine Photonenemission meist aus dem Schwingungsgrundzustand des S_1 Zustands erfolgt. Kommt es zur Emission eines Photons und weist der Grundzustand S_0 eine ähnliche Schwingungsstruktur zum angeregten elektrischen Zustand S_1 auf (eine häufig auftretende Situation), verhält sich das Emissionsspektrum spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 2.13).

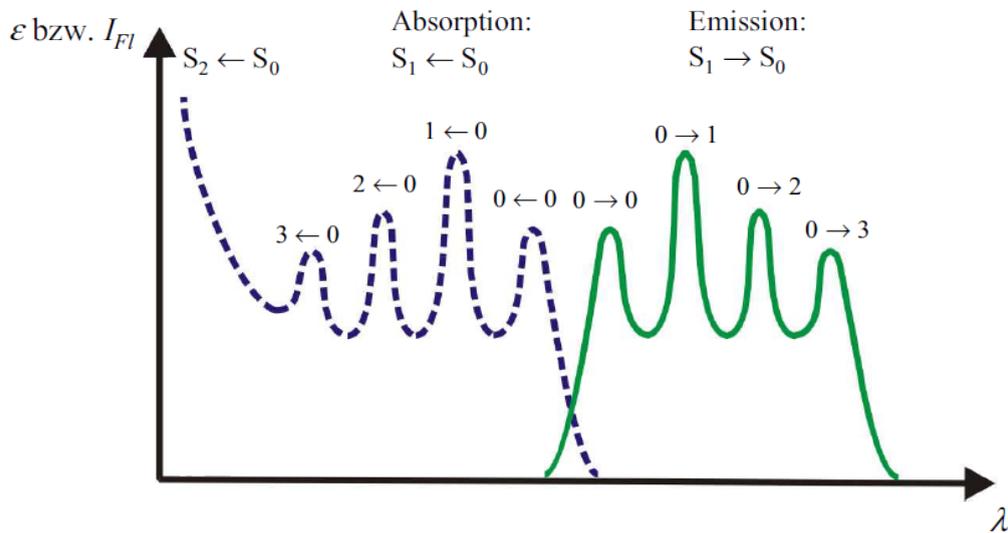


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Absorptionsspektrums (blau gestrichelt) und Emissionsspektrums (grün) eines Chromophors. Die Schwingungsübergänge sind jeweils über den lokalen Maxima angeschrieben. Zu beachten ist der spiegelbildliche Aufbau und der Versatz zwischen $0 \leftarrow 0$ der Absorption und $0 \rightarrow 0$ bei der Emission. Entnommen aus [110].

Ein Blick auf das Jabłoński-Diagramm (Abb. 2.12) zeigt uns, dass drei Prozesse zur Anregung des Moleküls führen können. Neben der Emission eines Photons kann auch durch innere Konversion das Molekül in den Grundzustand S_0 übergehen. Dabei geht die Anregungsenergie durch Kollisionen mit dem Lösungsmittel oder durch Dissipation in Schwingungsmoden verloren. Dieser Effekt nimmt mit steigender Temperatur zu. Eine weitere Möglichkeit ist, dass durch ein *inter-system-crossing* (ISC) ein Übergang in einen Triplett-Zustand T_1 erfolgt. Da dieser Übergang spinverboten ist, erfolgt ein solcher Übergang sehr langsam (10^{-3} - 10^{-1} s). Die Relaxation aus diesem Triplett-Zustand geschieht dann durch ein erneutes *inter-system-crossing* oder durch die Emission eines Photons (Phosphoreszenz). Eine wichtige Kenngröße für Fluorophore ist die sogenannte Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} , welche das Verhältnis von emittierten Fluoreszenzphotonen zu absorbierten Photonen angibt:

$$\Phi_{fl} = \frac{k_{fl}}{k_{fl} + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (2.27)$$

Sie ergibt sich aus den Raten der verschiedenen Relaxationsprozessen, wobei k_{fl} für die Fluoreszenz, k_{IC} für innere Konversion von S_1 nach S_0 und k_{ISC} für *inter-system-crossing* steht.

2.3.2 Stokes-Verschiebung

Betrachtet man Abbildung 2.13 stellt man fest, dass der Übergang der Absorption $0 \leftarrow 0$ und $0 \rightarrow 0$ bei der Emission nicht bei der gleichen Wellenlänge gemessen werden. Dies ist die Stokes-Verschiebung, die meist im Bereich von 20 nm - 50 nm liegt. Der Grund für diese Rotverschiebung des emittierten Photons liegt dabei in der Interaktion des fluoreszierenden Moleküls mit dem ihn umgebenden Lösungsmittel. Vor der Absorption sind die Lösungsmittelmoleküle energetisch günstig um das sich im elektronischen Grundzustand befindende Fluorophor angeordnet. Wird das Photon absorbiert, so wird das Molekül schnell in den energetisch höheren Zustand S_1 angehoben (~ 1 fs). Dies führt zu einer Änderung des Dipolmoments des Moleküls, auf welches die umliegenden Lösungsmittelmoleküle reagieren müssen. Die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle findet jedoch auf einer deutlich längeren Zeitskala als die Absorption statt. Dies führt dazu, dass sich der Zustand S_1 in einer energetisch ungünstigeren Umgebung befindet. Während der Fluoreszenzlebensdauer relaxiert die Umgebung, was dazu führt, dass die Emission von einem energetisch abgesenkten S_1 auf ein energetisch angehobenes S_0 erfolgt. Eine Veranschaulichung des Vorgangs findet sich in Abbildung 2.14.

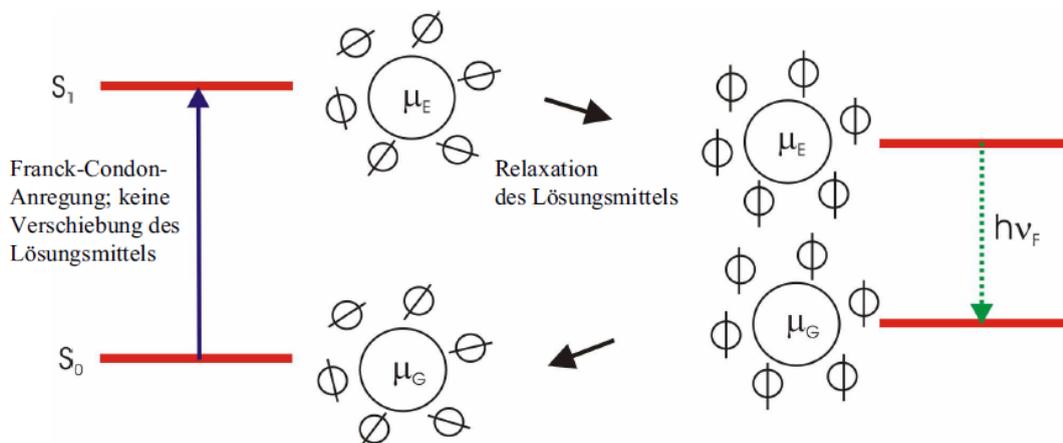


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Stokes-Verschiebung in Lösung. Während des schnellen Absorptionsprozesses (~ 1 fs) bleibt dem umgebenden Lösungsmittel keine Zeit zur Reorientierung. Nach der Anregung befindet sich das Molekül also in einer energetisch ungünstigen Umgebung. Im Anschluss erfolgt eine Relaxation. Das hat zu Folge, dass die Emission des Photons aus einem energetisch abgesenkten S_1 Zustand in einen energetisch angehobenen S_0 Zustand erfolgt. Entnommen aus [110].

Eine Berechnung des Abstands zwischen Absorptions- (ν_A) und Emissionsmaxima (ν_E) ist mithilfe der Lippert-Metaga-Gleichung [111] [112] möglich:

$$\nu_A - \nu_E = \frac{2}{hc} \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) + \text{const.} \quad (2.28)$$

Hierbei sind μ_E bzw. μ_G die Dipolmomente des Moleküls im angeregten (engl. *excited*) bzw. im Grundzustand, a ist der Radius der Kavität des Moleküls im Lösungsmittel, n der Brechungsindex und ϵ die Dielektrizitätskonstante.

2.3.3 Quenching und innerer Filtereffekt

Ein weiterer auftretender Effekt, der bei der Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} in Gleichung 2.27 vernachlässigt wurde, ist die Fluoreszenzlöschung (Quenching-Effekt). Es treten dabei zwei Prozesse auf, die beide zur Abnahme der Quantenausbeute beitragen können. Beim dynamischen Quenching, auch Stoßlöschung genannt, wird die Energie des angeregten Fluorophors an ein Quencher-molekül abgegeben. Beim statischen Quenching bilden Fluorophore und Quencher-moleküle einen nicht-fluoreszierenden Komplex.

Eine Verringerung der Emission kann ebenfalls auftreten, wenn das Fluorophor in sehr hoher Konzentration vorliegt (innerer Filtereffekt) [113]. Die Absorption ist dabei so stark, dass nur der Teil der Moleküle die der beleuchtenden Seite zugewandt sind angeregt wird. Die meiste Fluoreszenzemission wird bereits innerhalb der Probe wieder absorbiert. Dieser Effekt ist derart ausgeprägt, dass bei hinreichender Ausgangskonzentration eine Erhöhung der Konzentration zur Abnahme der gemessenen Emission bis hin zur totalen Auslöschung führt.

3. Reporting Nanoparticle Tracers

3.1 Konzept der Reporting Nanoparticle Tracers

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues System von Kern-Schale-Nanopartikeltracern mit einer Berichtsfunktion (Reporting-Funktion) in Zusammenarbeit und unter Anleitung von Dr. Jonathan Berson (APH-KIT) entwickelt. Die Zielsetzung dabei war es Tracer zu entwickeln, die in Zukunft in ein geologisches Reservoir eingebracht werden können und dort die erlebten Konditionen aufzeichnen und zu einem späteren Zeitpunkt wiedergeben können. Dies ermöglicht es Informationen über Konditionen in Regionen zu erlangen die mit herkömmlichen Mitteln nicht, oder sehr schwer, zugänglich sind.

Die Ermittlung der Parameter eines geologischen Reservoirs wie Temperatur, pH-Wert oder Druck sind dabei von größter Bedeutung für die Einschätzung der Wirtschaftlichkeit einer Erschließung sowie für die Instandhaltung bereits laufender Anlagen. Aufgrund der Unzugänglichkeit der teils kilometertiefen Reservoirs können diese Parameter nur in der unmittelbaren Umgebung von Bohrungen (*downhole measurement techniques*) direkt ermittelt werden. Daten über das restliche Reservoir müssen daher vornehmlich mittels Tracer-Experimente gewonnen werden (vergleiche Abschnitt 2.2.5).

Nanopartikel sind dabei von besonderem Interesse für Tracersysteme. Sie bevorzugen aufgrund ihrer endlichen Größe schnellere Strömungswege durch poröse und geklüftete Medien und weisen daher eine verringerte Diffusion verglichen mit gelösten Tracern auf. Nanopartikelsynthesen sind flexibel und erlauben so eine Optimierung von Größen und Formen sowie Oberflächenladung und chemische Affinität, welche wichtige Parameter für den Transport der Partikel durch die poröse Untergrundmatrix sind. Zudem können Nanopartikel viele Marker (zum Beispiel fluoreszierende Moleküle, radioaktive Isotope etc.) in einer Einheit vereinen, was die Detektion selbst bei kleinsten Konzentrationen ermöglicht. Ebenfalls vorteilhaft ist die mögliche Nutzung von Markern im Inneren der Partikel, die als gelöster Stoff sofort vom Sediment und Gestein adsorbiert oder durch die harschen Bedingungen zerstört würden. Damit eröffnen sich neue Stoffgruppen für Tracer. Nanopartikel ermöglicht zudem die Kombination von multiplen Funktionalitäten auf kleinstem Raum (*lab in a particle* [114]) und erlauben so die Entwicklung von „intelligenten Sensoren“.

Die Eigenschaft der entwickelten Reporting Nanoparticle Tracers (RNT), die erlebten Konditionen aufzuzeichnen und später wiederzugeben, unterscheidet sie von herkömmlichen Indikatoren wie sie zum Beispiel in der Chemie ihren Einsatz finden. Diese Indikatoren können die momentanen Eigenschaften in ihrer Umgebung aufzeigen (zum Beispiel im

Falle des bekannten Lackmuspapieres den aktuellen pH-Wert), sind jedoch meist reversibel und ändern sich, sobald sich die Konditionen in ihrer Umgebung ändern. Es besteht daher keine Möglichkeit Information von früheren Konditionen wiederherzustellen, sobald diese sich geändert haben. Im Falle eines geologischen Reservoirs würde mit einem herkömmlichen Indikator die Eigenschaften des Wassers an der Oberfläche angezeigt, nicht die Eigenschaften des Reservoirs tief unter der Erde.

Die Reporting Nanoparticle Tracers umgehen diese Einschränkung durch die Nutzung des von Prof. Dr. Thomas Schimmel (KIT-APH) entwickelten Konzepts des bifunktionalen Nanopartikel Tracers. Dies bedeutet, dass sie neben einer Signalfunktion auch eine irreversible Änderung der Reporting-Funktion besitzen. Die Signalfunktion dient dabei der Identifizierung der Art des Nanopartikels und der Bestimmung der Konzentration der Partikel im Medium. Sie fungiert zudem als Referenz für die Reporting-Funktion. Die Reporting-Funktion, oder auch Schwellenfunktion, wird genutzt um zum Zeitpunkt der Messung Rückschlüsse auf die zuvor erlebten Parameter zu erhalten. Genauer gesagt erlaubt sie festzustellen, ob zu einem Zeitpunkt in der Vergangenheit Konditionen erlebt wurden, die über einem, für das Partikel spezifischen, Schwellwert lagen. Schwellen bei diesem von Prof. Dr. Thomas Schimmel entwickelten Konzept für Nanopartikeltracer (RNT) können dabei Temperatur, pH-Wert, Druck, Salinität oder etwa das Vorhandensein von Öl oder Metall- Ionen sein. Durch das Einbringen einer Vielzahl verschiedener Reporting Nanoparticle Tracer mit spezifischen Schwellen beispielsweise in einen Grundwasserleiter kann bei der Detektion später genau festgestellt werden, welche Schwellen überschritten wurden und welche nicht. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Konditionen im Reservoir welche zuvor nicht möglich waren.

Im Folgenden soll die Funktionsweise und der Aufbau eines solchen Tracers am Beispiel der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Thermo-Reporting Nanoparticle Tracers für Temperaturdetektion vorgestellt werden. Die Funktionalität könnte jedoch in Zukunft auch auf die anderen zuvor erwähnten Parameter angepasst werden.

3.2 Funktionsweise am Beispiel der Temperaturdetektion

Die Tracer bestehen aus einem Kern-Schale Siliciumdioxidnanopartikel, welches mit einer Paraffinhülle umgeben wird. Eine schematische Abbildung der Funktionsweise findet sich in Abbildung 3.1. Im Kern des Nanopartikels wird eine fluoreszierende Tinte K eingebettet. Durch die Einbettung der Tinte K ist diese dabei stabil gegenüber äußeren Einflüssen wie Temperatur oder pH-Wert und liefert so unabhängig von erlebten Konditionen ein sehr stabiles Signal. Die Schale besteht aus einer mesoporösen Siliciumdioxidschicht. Die Poren dieser Schale sind mit einer zweiten fluoreszierenden Tinte S befüllt. Fluoreszierende Tinten werden verwendet, da diese auch in kleinsten Konzentrationen mit hohem Signal/Rausch Verhältnis detektiert und identifiziert werden können.

Tinte K im Kern spielt dabei eine duale Rolle. Zum einen dient sie als Signalfunktion. Mit ihr kann sowohl die Art des Nanopartikels genau identifiziert werden, als auch die derzeitige Konzentration der Nanopartikel im Medium. Dies ermöglicht die Nutzung der Nanopartikel auch als traditionelle Tracer. Zum anderen dient sie als Referenzfunktion

und liefert dabei ein ständig stabiles Signal, welches mit dem sich ändernden Signal von Tinte S in der mesoporösen Schale verglichen werden kann.

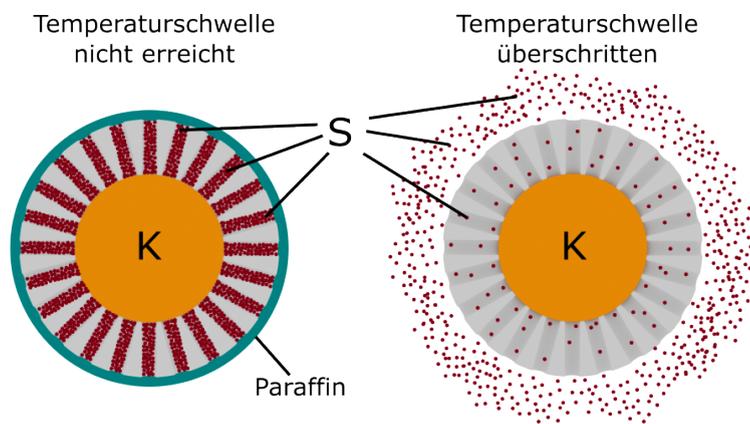


Abbildung 3.1: Die beiden Kern-Schale Nanopartikel haben in ihrem Kern sehr stabil eine fluoreszierende Tinte K eingebettet. Da bei dem Partikel links die Temperaturschwelle nicht erreicht wurde, ist die Tinte S weiterhin in den Poren der Schale durch das Paraffin eingeschlossen. Bei dem Partikel rechts wurde die Temperaturschwelle überschritten. Das Paraffin hat sich gelöst und die Tinte S konnte aus den Poren der Schale entweichen.

Tinte S ist in den Poren der mesoporösen Schale durch eine Paraffinhülle (Porenblocker) eingeschlossen. Die Art der Paraffinmoleküle kann dabei in der Synthese variiert werden. Bei den Paraffinen handelt es sich um langkettige Kohlenwasserstoffe (höhere Alkane) ohne abzweigende Gruppen der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n+2} , bei denen die Anzahl n der Kohlenstoffatome die Höhe des Schmelzpunktes bestimmt (-54 °C bis 97 °C). Bei Umgebungstemperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des gewählten Paraffins bleibt die Tinte S in den Poren eingeschlossen. Wenn das Nanopartikel Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des gewählten Paraffins ausgesetzt wird, öffnen sich die Poren und Tinte S wird in das umgebende Medium freigegeben. Dadurch ändert sich das Signal von Tinte S (Reporting-Funktion) und so auch das Verhältnis der Signale von Tinte S und K. Die Betrachtung des Verhältnisses beider Signale ist dabei notwendig, da ansonsten nicht zwischen einem aktivierten Partikel und Partikel mit anderer Konzentration unterschieden werden kann. Am Beispiel des entwickelten thermoresponsiven Tracers ist Paraffin der Porenblocker.

Dabei kann die entwichene Tinte S weiter in der Umgebung der Partikel verbleiben, oder wie in einem Reservoir anzunehmen, sich vom Partikel entfernen oder durch das umgebende poröse Medium retardiert werden. Unterscheidet sich das Verhältnis der Signale von Tinte S und K (im Folgenden wird dieses Verhältnis mit rep/ref abgekürzt) bei der Messung vom Grundzustand, so wurde das Nanopartikel aktiviert und hat in der Vergangenheit Temperaturen über der Schmelztemperatur der Paraffinhülle (Schwellentemperatur) erlebt. Dieses sich ändernde Verhältnis der Berichtsfunktion zu Referenzfunktion ist irreversibel und stellt die Funktionsweise der Tracer dar.

Werden mehrere Reporting Nanoparticle Tracern mit unterschiedlichen Paraffinhüllen mit unterschiedlichen Schmelzpunkten in ein Reservoir eingebracht, so kann beim Messzeitpunkt genau festgestellt werden welche Temperaturschwellen überschritten wurde und welche nicht. Dies liefert genaue Aufschlüsse über die erlebten Temperaturen. Dabei können

die verschiedenen Nanopartikeltracer entweder nacheinander oder, unter Verwendung von unterschiedlichen Tinten K und S, auch gleichzeitig verwendet werden. Soll in Zukunft die zu detektierenden Charakteristiken erweitert werden, so kann dies zum Beispiel durch den Wechsel auf einen pH-sensitiven Porenblocker geschehen.

Der große Vorteil der hier beschriebenen Reporting Nanoparticle Tracer liegt dabei in der Vermeidung des Akkumulierungsproblems und der vergleichsweise scharfen und einstellbaren Detektionsschwelle. In Abschnitt 2.2.5 wurden bereits verschiedene Ansätze in der Literatur zur Temperaturdetektion mittels Tracern vorgestellt, es soll hier jedoch noch einmal auf die Unterschiede in der Funktionsweise der Reporting Nanoparticle Tracer zu „smart tracers“ und „smart colloidal tracers“ eingegangen werden.

Die Temperaturinformation bei „smart tracers“ soll über eine einzelne irreversible chemische Reaktion der Tracer (Hydrolyse) geliefert werden. Diese irreversible Reaktion ist dabei jedoch nicht nur temperaturabhängig, sondern auch stark pH-Abhängig und weist ein breites Temperaturfenster auf, bei dem diese Reaktion in verschiedenen Geschwindigkeiten auftritt. Bei wechselnden Temperaturen und pH-Werten, wie sie in einem Durchfluss durch ein geothermisches Reservoir zu erwarten sind, macht es dies sehr schwer die erlebten Temperaturen zu rekonstruieren. Zudem akkumulieren sich die chemischen Reaktionen und machen eine Unterscheidung einer kurzen Zeit bei hohen Temperaturen und einer langen Zeit bei niedrigeren Temperaturen sehr schwer.

Die Ansätze der „smart colloidal tracers“ basieren ebenfalls auf einer irreversiblen Reaktion. Dabei soll zum Beispiel die Zerstörung einer kovalenten Bindung von Tintenmolekülen an der Oberfläche von Partikeln ausgenutzt werden. Diese Reaktion ist jedoch ebenfalls pH-abhängig, weist ein breites Temperaturfenster auf und lässt sich nur sehr schwer auf verschiedene Temperaturschwellen übertragen. Ein anderer Ansatz ist irreversible Degeneration von Nukleinsäuren. Dabei akkumuliert sich die Zerstörung der Säuren jedoch abhängig von den erlebten Temperaturen und erschwert so ebenfalls die Unterscheidung zwischen einer kurzen Zeit bei hohen Temperaturen und einer langen Zeit bei niedrigeren.

Bei der Funktionsweise der Reporting Nanoparticle Tracer zur Temperaturdetektion wird stattdessen eine für sich alleine reversible Reaktion mit einer scharfen Schwelle genutzt; das Schmelzen der Paraffinhülle. Während Paraffin bei sinkender Temperatur wieder aushärtet ist bei sich durch eine Matrix bewegenden Partikeln nicht zu erwarten, dass diese sich zu diesem Zeitpunkt noch in der Umgebung eines Großteils der Paraffinmoleküle befindet. Zudem ist das Schmelzen der Hülle der Auslöser für das irreversible Entweichen der Tinte S aus der Schale. Das Temperaturfenster bei dem dieser Vorgang auftritt ist dabei vergleichsweise schmal. Zudem werden die Partikel nicht durch eine lange Verweildauer bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes aktiviert und vermeiden so das Akkumulierungsproblem. Zudem kann durch Wechseln der Art des Paraffins leicht eine gewünschte Detektionsschwelle eingestellt werden.

Im Folgenden soll genauer auf die Rolle und Synthese der mesoporösen Schale, auf ihr Befüllen mit der Tinte S sowie dem Entweichen der Tinte bei den Reporting Nanoparticle Tracer eingegangen werden.

Synthese der mesoporösen Schale

Bei dem dreiteiligen Design der Reporting Nanoparticle (Kern, mesoporöse Schale und stimuli-responsive Hülle) ist vor allem die mesoporöse Schale die dynamischste und aufwendigste Komponente. Reaktions- und Synthesekonditionen kontrollieren und steuern die Eigenschaften des mesoporösen Siliciumdioxids. Dazu zählen Größe der Schale, Porengröße, Morphologie und Oberfläche [22].

Diese Parameter wiederum bestimmen wichtige Faktoren in der Funktionalität und dem Verhalten der Partikel wie zum Beispiel die Menge und Konzentration an Tinte S die in der Schale aufgenommen werden kann. Dies wiederum bestimmt die Stärke des Reporting-Signals und die Effizienz und Geschwindigkeit mit der die Tinte aus der Schale entweichen kann. Diese Faktoren haben Einfluss auf die Detektion und Unterscheidbarkeit zwischen aktivierten und nicht aktivierten Partikeln und bestimmen somit die Sensitivität und Gewissheit der Temperaturdetektion.

Die Synthese der mesoporösen Schalen der später vorgestellten Reporting Nanoparticle Typ A und B, basiert dabei auf der Synthese von MCM-41 (*Mobil Composition of Matter No. 41* welche von der Mobil Company entwickelt wurde [32]). Dabei werden Alkylammoniumtenside verwendet, im Normalfall Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), welche als entfernbare organische Template dienen, um die sich Siliciumdioxidvorläufer kondensieren (vergleiche Abschnitt 2.1.1.3).

Die Bildung von mesoporösen Schalen um einen Kern unterscheidet sich dabei jedoch von der Synthese von mesoporösen Kernen. Während bei der Kern-Synthese stets eine hohe Mizellenkonzentration (oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC)) beibehalten werden muss, werden bei der Synthese von Schalen die hexagonale Anordnung der stäbchenförmigen Mizellen durch die Oberfläche des Siliciumdioxidkerns stabilisiert [115]. Diese Eigenschaft ist die Grundlage der Synthese der Reporting Nanoparticle Typ B und wird dort genauer erläutert.

Die Entfernung der organischen Template nach der Kondensation der Siliciumdioxidvorläufer geschieht meist durch eine Kalzinierung bei Temperaturen über 500 °C. Dabei bleiben jedoch Rückstände in den Poren zurück und es kann zu einer Verformung der Porenstrukturen kommen. Dieses Verfahren fand nach ersten Experimenten bei der Entwicklung der Reporting Nanoparticle Tracer jedoch keine Anwendung, da die hohen Temperaturen auch zur Zerstörung des im Kern eingebetteten Referenzsignals K führt. Die Extraktion der Tenside fand daher in einer sauren Methanollösung statt. Dieses chemische Verfahren entfernt die Template dabei zwar meist nicht komplett, zerstört dabei jedoch nicht das Referenzsignal und es bedarf keiner weiteren Reinigungsschritte. Zudem bleibt die hexagonale Porenstruktur erhalten [116].

Befüllung der mesoporösen Schale

Es wäre anzunehmen, dass beim Befüllen der Schale mit der fluoreszierenden Tinte S eine größtmögliche Menge an Tinte einzubringen ist. Dies führt jedoch nur bedingt zur Detektion eines starkes Reporting-Signal und einer geringere Nachweisgrenze. Zudem erhöht sich auch nicht unbedingt der messbare Unterschied zwischen nicht aktivierten und

aktivierten Partikeln, denn in der Praxis ist das Verhältnis zwischen der Menge und Konzentration an Tinte S in der Schale und der Stärke des Fluoreszenzsignals komplizierter. Eine fluoreszierende Tinte in hoher Konzentration in die mesoporöse Schale einzubringen kann zur Fluoreszenzlöschung durch die hohe Konzentration führen [117]. Die angestrebte Konzentration ist daher von der Größe und Porenform der Schale abhängig.

Zur Befüllung der Poren mit Gastmolekülen, in diesem Fall der fluoreszierenden Tinte S, stehen vor allem drei verschiedene Synthesewege zur Verfügung:

- Die Lösung von Gastmolekülen erfolgt unter hohem Druck in superkritischem Kohlenstoffdioxid. Es folgt die Zugabe der mesoporösen Nanopartikel. Das CO₂ diffundiert in die Poren und bringt dabei das Gastmolekül ein. Durch Herabsetzen des Drucks evaporiert das CO₂ und lässt dabei die Gastmoleküle im Inneren der Poren zurück [118].
- Bei der Schmelztechnik werden Unterschiede in der Viskosität während der Phasentransformation genutzt, um die Oberfläche der Partikel und der Poren mit den geschmolzenen Gastmoleküle zu bedecken [119].
- Die Partikel und die Gastmoleküle werden physisch in einem Lösungsmittel vermengt. Dies geschieht unter Rühren und/oder mit einer Ultraschallbehandlung um das Eindringen der Lösung in die Kapillaren/Poren zu verstärken. Die Abscheidung der Nanopartikel erfolgt durch Filtration oder Zentrifugation. Dabei bestimmt die Affinität des Gastmoleküls zum Lösungsmittel und der Porenoberfläche die Menge an Molekülen die in den Poren verbleiben. Zudem haben Porengröße und die Affinität des Lösungsmittels zur Porenfläche einen Einfluss, da dies bedingt ob das Lösungsmittel überhaupt in die Poren vordringt [120].

Bei den Synthesen der Reporting Nanoparticle Typ 0, A und B fand dabei die dritte Methode, die physikalische Vermischung, zur Befüllung der mesoporösen Schale Verwendung. Während diese Methode die Wahl der verwendeten Tinte S einschränkt, ist die Umsetzung praktikabel und fand daher Anwendung.

Entweichen der Tinte aus der mesoporösen Schale

Die Menge und Rate an Tinte S die nach Überschreiten der Schwellentemperatur entweicht, wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Bei den Reporting Nanoparticle Tracern Typ A und B handelt es sich bei der Tinte in den Poren der Schale um Safranin O. Safranin O besitzt eine hohe Löslichkeit in Wasser von $50 \frac{g}{L}$ (0,14 M). Dies liegt an einer polaren Pyrazinium-Ionengruppe und zwei primären Aminengruppen, welche Wasserstoffbrücken mit den Wassermolekülen bilden. Hohe Löslichkeit alleine ist keine Garantie für ein schnelles und vollständiges Entweichen der Reporting-Tinte aus der mesoporösen Hülle. Die Löslichkeit von chemischen Substanzen ist eine hauptsächlich thermodynamisch kontrollierte Eigenschaft, welche abhängig ist von der Temperatur, dem Druck und der Interaktion zwischen Lösungsmittel und dem zu lösenden Stoff. Die Löslichkeit wird dabei im Gewicht des gelösten Stoffes pro Volumen Lösungsmittel angegeben. Für die Effizienz des Entweichens der Tinte aus den Poren der mesoporösen Schale ist jedoch die Rate des Auflöserns der Tinte im Lösungsmittel und die Rate des Transports aus den Poren genauso entscheidend. Die Transportrate ist dabei eher ein kinetischer Parameter und wird im

Normalfall durch Diffusion kontrolliert. Die Auflösungsrate und der Transport wird dabei sowohl durch intrinsische, als auch durch extrinsische Faktoren beeinflusst. Die extrinsischen Faktoren sind dabei die Eigenschaften des Systems, wie Fluidynamik und chemische Zusammensetzung des Wassers im Reservoir, in dem sich die Reporting Nanoparticle Tracer befinden. Die intrinsischen Faktoren stammen dabei von den Eigenschaften des Nanopartikels und des Gastmoleküls. Entscheidend sind dabei die Größe der Nanopartikel und die Geometrie, Größe und Oberfläche der Poren. Die länglichen MCM-41 Porenstruktur ist dabei vorteilhaft gegenüber Strukturen mit zufällig verteilten Poren, da die Verbindung zwischen den einzelnen Poren keine Rolle spielt. Dies, in Verbindung mit der relativ großen Porengröße [121], ermöglicht es Wasser in die Poren vorzudringen [122], auch wenn das hohe Aspektverhältnis innerhalb der Poren die Diffusion der Tinte aus dem Partikel stark verlangsamt [123].

In den folgenden Abschnitten werden die Entwicklung der Thermo-Reporting Nanoparticle Tracer in Zwischenschritten vorgestellt. Es handelt sich dabei um die Reporting Nanoparticle Tracer Typ 0, A und B, welche jeweils signifikante Schritte in der Entwicklung darstellen. Dabei baut jedes nachfolgende Modell auf den Vorgängern auf und adressiert und löst Probleme des Vorgängermodells.

3.3 Reporting Nanoparticle Tracer - Typ 0

Der erste Schritt in der Umsetzung des in Abschnitt 3.2 vorgestellten Konzepts eines Thermo-Reporting Nanoparticle Tracers war das Reporting Nanoparticle Typ 0. Dieses basiert auf einer stabilen Referenzfunktion und einer sich ändernden Reporting-Funktion (bifunktional), welche im Zusammenspiel Aussagen über die zuvor erlebten Temperaturen ermöglichen.

Beim Typ 0 Tracer ist dabei die Referenzfunktion (Tinte K) direkt in die Porenwände eines mesoporösen Siliciumdioxidnanopartikels integriert. Dies ermöglicht eine weniger komplexe Synthese der Partikel, da dies auf die Bildung eines dichten Kerns, welcher dann mit einer mesoporösen Schale umwachsen wird, verzichtet. Die Reporting-Funktion wird durch das Befüllen des mesoporösen Partikels mit einer weiteren Tinte S und einer Ummantelung mit Paraffin umgesetzt.

In der hier stellvertretend für viele verschiedene Synthesen beschriebenen Vorgehensweise, ist der Farbstoff Rhodamin B (Absorptionsmaximum 545 nm; Emissionsmaximum 575 nm) das Referenzsignal. Die Herausforderung bei diesem Ansatz ist, die Referenztinte stabil ohne Leckage in den Porenwänden einzubetten. Dabei zeigte sich durch Experimente, dass die alleinige Nutzung der Siliciumdioxidvorläufer Tetraethylorthosilicat (TEOS) ungenügend ist. Partikel solcher Synthesen weisen nach einer Reinigung nur unzureichende Tintendeposition auf. Deshalb findet neben TEOS auch das Silan APTES (3-Aminopropyltriethoxysilan) Verwendung. Dieses Silan wird in der Literatur häufiger in Kombination mit TEOS für die Synthese von *dye doped* SiO₂-Nanopartikeln genutzt [124], [125] und zeigte in durchgeführten Laborversuchen einen positiven Einfluss auf die Stabilität des Referenzsignals. Dabei helfen die Amine des APTES Rhodamin B in der Struktur des Partikels festzuhalten. In den folgenden Unterabschnitten findet sich die Synthese dieser Partikel sowie Heizversuche der Reporting Nanoparticle Tracer Typ 0.

3.3.1 Synthese

Bei der entwickelten modifizierten Stöber-Synthese werden 50 ml Wasser mit 50 mg Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB), 0,34 ml Ammoniakwasser (30 %) und 3 mg einer fluoreszierenden Tinte (hier im Beispiel Rhodamin B) in einem Rundkolben unter Rühren für 10 Minuten vermischt. Das Signal von Rhodamin B dient hierbei als Signal- und Referenzfunktion. Es folgt eine tröpfchenweise Zugabe über eine Minute einer vorge-mischten Lösung aus APTES/TEOS/Ethanol (0,5 ml/0,5 ml/1,5 ml). Die Silane lagerten dabei vor ihrer Nutzung in einer wasserfreien Atmosphäre in einer Glovebox. Während 16 Stunden Rührzeit bilden sich mesoporöse Siliciumdioxidnanopartikel, die abzentrifugiert werden können und mit Wasser, Ethanol und Methanol gewaschen werden. Es folgt eine mehrstündige Trocknung im Vakuum eines Exsikkator, bevor die Partikel gewogen werden (typischer Ertrag 150 mg). In Abbildung 3.2 ist eine Aufnahme der Partikel mittels eines Rasterelektronenmikroskops zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Partikel eine starke Größenverteilung aufweisen, welche durch die Zugabe der Tinte sowie des APTES bedingt wird.

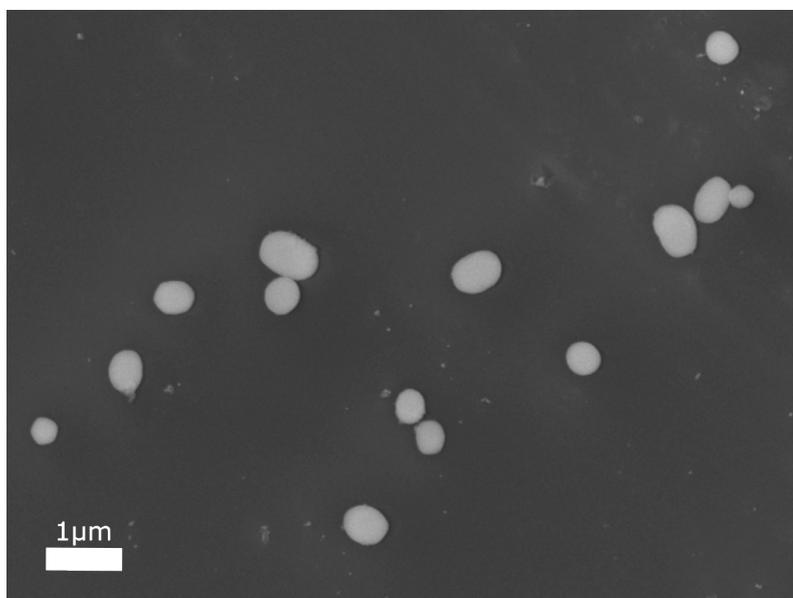


Abbildung 3.2: REM-Aufnahme der mesoporösen Siliciumdioxidnanopartikel des Reporting Nanoparticle Typ 0. Es zeigt sich eine mittlere Größe von 530 ± 150 nm. Die starke Größenverteilung ist dem Einbringen einer fluoreszierenden Tinte während der Synthese sowie dem Zusatz von APTES zur Verringerung von Leckagen geschuldet.

Zu den trockenen Partikeln wird eine zweite fluoreszierende Tinte (3 mg pro 10 mg Nanopartikel) gegeben. In dieser beispielhaften Synthese findet dafür Fluorescein-Natrium (auch bekannt als Uranin) Verwendung. Uranin hat sein Absorptionsmaximum bei 492 nm und sein Emissionsmaximum bei 512 nm. Das Signal dieser Tinte dient hierbei als Reporting-Funktion. Es folgt die Zugabe von 0,5 ml Acetonitril pro 10 mg Nanopartikel und ein Vermischen für vier Stunden unter Rühren. Nach dieser Zeit wird 0,5 ml Octadecyltrimethoxysilan pro 10 mg Nanopartikel zugegeben und die Suspension für 16 Stunden gerührt. Das Silan bildet eine Monolage auf der Oberfläche der Partikel. Die Alkylketten verschließen dabei die Poren nicht, ermöglichen aber die spätere Interaktion mit Paraffinen durch

London-Kräfte [126]. Die Oberfläche der Partikel wäre ohne diese Modifikation zu polar für eine Anlagerung.

Im Anschluss erfolgt eine Abzentrifugation der Partikel und eine Trocknung im Vakuum für mindestens zwei Stunden. Zum Aufbringen der Paraffinhülle werden die Partikel in 8 ml n-Hexan pro 10 mg Nanopartikel in einem Ultraschallbad dispergiert und es folgt die Zugabe von 40 mg Paraffins pro 10 mg Nanopartikel des Paraffins mit dem gewünschten Schmelzpunkt (hier im Beispiel Dotriacontan (SP. 65-70 °C)). Nach 15 Minuten im einem Ultraschallbad folgen 15 Minuten rühren, bevor die Partikel abzentrifugiert und im Vakuum für mindestens zwei Stunden trocknen. Die Dispergierung der Nanopartikel in Wasser erfolgt mithilfe von Natriumlaurylsulfat (engl. *Sodium dodecyl sulfate* (SDS)). SDS ist ein anionisches Tensid, welches die mit Paraffin überzogenen, hydrophoben Partikel in Wasser stabilisiert. Dabei wird jeweils nur so viel Natriumlaurylsulfat zugegeben, bis sich die Partikel gut dispergieren ließen. Es folgten Waschungen mit Wasser bis der Überstand (engl. *supernatant*) nach der Zentrifugation klar bleibt.

Bei der Entwicklung der Synthese wurden dabei unter anderem die Menge an zugegebenem CTAB, APTES, Tinte und Tintenart variiert. Eine Verringerung des zugefügten CTAB auf 25 mg führte dabei zu einer deutlich verringerten Intensität der Uraninemission oder eines kompletten Auswaschens des zugefügten Uranins während der Reinigung nach der Synthese. Es ist anzunehmen dass sich kein ausreichender Porenraum gebildet hatte. Eine Erhöhung der CTAB Konzentration auf 75 mg oder 100 mg führte zu einem unkontrolliertem Wachstum von makroskopischen Silicastrukturen. Eine Verringerung der Menge an APTES auf 0,10 ml führte zu einer verstärkten Leckage der inneren Tinte Rhodamin B, sodass nach den Waschungen (weiße) Partikel ohne Fluoreszenz entstanden. Dies ist auf die Verringerung der Amine zurückzuführen, welche dabei helfen Rhodamin B im Partikel zu halten. Wurde die Menge an APTES weiter erhöht (1 ml), entstanden ähnlich wie bei einer erhöhten Menge CTAB makroskopischen Silicastrukturen und keine Nanopartikel. Dies geschieht, da die Bildung eines Silica-Gitters durch APTES behindert wird. Eine Verringerung der Tintenkonzentration (1,5 mg) führte nur zu einer verringerten Emissionsintensität, während die Erhöhung der zugegebenen Menge an Tinte (5 und 10 mg) ebenfalls die Bildung diskreter Nanopartikel verhinderte. Neben Rhodamin B wurden dabei auch $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, Rhodamin 6G, Rhodamin 110-chlorid und Uranin als Referenztinte getestet. Dabei zeigte sich neben Rhodamin B nur $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ als geeignet. Ebenfalls die Ersetzung von TEOS und APTES durch TMOS (Tetramethylorthosilicat) zeigte keinen Erfolg. Dabei kam es nur zur Bildung (weißer) Partikel ohne Referenztinte. Zudem wurde die Modifikation von Rhodamin 6G mit Phenyltriethoxysilan (PhTES) getestet. Dazu wurde die Tinte (1 mM) in 3 ml Ethanol mit 40 μl Ammoniak und 1 ml PhTES über 3 Stunden gerührt, bevor 0,5 ml der Lösung zu der zuvor beschriebenen Synthese anstelle der Tinte zugegeben wurde. Dies führte jedoch nicht zur Bildung von Partikeln.

3.3.2 Heizexperiment

Zum Test der Funktionsweise der temperatursensitiven Reporting Nanoparticle Typ 0 wurden die Partikel in Wasser dispergiert und vor und nach einer Erhitzung auf 70 °C spektroskopisch auf ihre Fluoreszenzintensität untersucht. Die Messungen erfolgten dabei in einem Cary Eclipse Fluoreszenz Spectrophotometer von Agilent Technologies in

1 cm x 1 cm Fluoreszenzküvetten. Die gemessenen Spektren finden sich in Abbildung 3.3. Die Emissionsintensität des Referenzsignals (Rhodamin B im Inneren der Matrix eingebettet) sank dabei leicht von 196 auf 186, was sich durch Agglomeration der Partikel in Lösung erklären lässt. Gleichzeitig stieg die Emissionsintensität des Reportingsignals des Uranins von 168 auf 241 deutlich an. Dies bedeutet eine Veränderung des *rep/ref* Verhältnisses von 0,86 auf 1,30, was einen messbaren Unterschied zwischen aktivierten (beheizten) und nicht aktivierten Partikeln darstellt.

Während dies einen Erfolg in der Umsetzung der Funktionsweise der Reporting Nanoparticle darstellt, wurde der Ansatz direkt ein mesoporöses Nanopartikel zu verwenden verworfen. Es zeigte sich, dass selbst nach Optimierungsversuchen und dem Verwenden von APTES das Leckageproblem der inneren Tinte nicht vollständig gelöst werden konnte. So wiesen Suspensionen der mesoporösen Partikels, welche nach einigen Tagen bei Raumtemperatur erneut zentrifugiert wurden, meist einen farbigen Überstande auf. Dies zeigte, dass die dünnen Porenwände nicht ausreichten um die Tinten stabil einzubetten. Eine kovalente Bindung der Tinten an die Oberfläche um Leckage zu verhindern musste ausgeschlossen werden. Dies würde das Aufbringen des Octadecyltrimethoxysilans auf die Oberfläche der Partikel verhindern und damit auch die Ummantelung mit Paraffin.

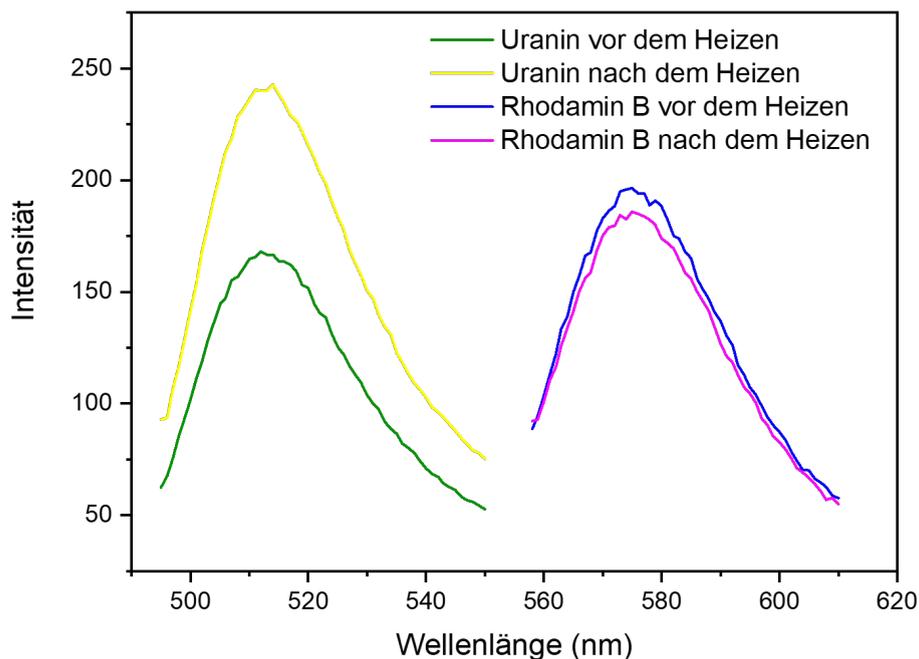


Abbildung 3.3: Fluoreszenzmessung der Reporting Nanoparticle Typ 0 vor und nach dem Aufheizen auf 70 °C für vier Stunden. Die Emission des in der Matrix des Partikels eingebetteten Rhodamin B (Anregung bei 545 nm) bleibt weitgehend stabil und bildet das Referenzsignal des Partikels. Das Uranin (Anregung bei 492 nm) welches in den Poren der Partikel vor dem Erhitzen eingeschlossen war, entweicht nach dem Erhitzen und die Fluoreszenzemission erhöht sich.

3.4 Reporting Nanoparticle Tracer - Typ A

Aufgrund des Leckageproblems des Reporting Nanoparticle Tracer Typ 0 wurde der verfolgte Ansatz um einem dichten inneren Kern innerhalb der mesoporösen Schale erweitert, was in dem Reporting Nanoparticle Tracer Typ A resultierte. Dazu wurde eine Eintopfsynthese (engl. *one-pot-synthesis*) entwickelt, welche zunächst einen dichten Siliciumdioxidkern mit eingebetteter Tinte bildet und im gleichen Reaktionsgefäß dann eine mesoporöse Schale aufwächst. Diese Synthese ist publiziert in Rudolph et al. [127]. Folgend wird die Synthese des Partikels Typ A genau beschrieben und im Anschluss die resultierenden Partikel getestet.

3.4.1 Synthese

Der erste Schritt der Synthese ist eine modifizierte Stöber-Synthese (vgl. Abschnitt 2.1.1) auf Basis von Tetraethylorthosilicat (TEOS) und 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) als Siliciumdioxidvorläufer in Anwesenheit der fluoreszierenden Tinte Tris-(2,2-bipyridyl)-ruthenium(II)-chlorid Hexahydrat; kurz $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Das Signal von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ dient dabei als Signal- und Referenzfunktion. Dieser fluoreszierende, metallorganische Komplex ist aus verschiedenen Gründen besonders geeignet. Seine hohes Molekulargewicht von $748,63 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und seine große dreidimensionale Struktur erschweren eine Leckage der Tinte aus der Matrix der gebildeten Nanopartikel. Seine hohe Temperaturbeständigkeit von 300°C (zusätzlich erhöht durch das Einbetten in eine schützende Siliciumdioxidschicht) erlaubt die Nutzung in geothermischen Umgebungen. Der große Abstand zwischen seinem Absorptions-(450 nm) und Emissionsmaxima (612 nm) ermöglicht zudem eine einfache und sehr verlässliche Identifizierung und Messung.

Zunächst wird in einem Rundkolben eine Mischung von 9,5 ml H_2O , 1,45 ml Ethylenglycol und 0,42 ml Ammoniumhydroxid (28-30 %) gerührt und in einem Ölbad auf 60°C erhitzt. Dabei ist auf ein sanftes Rühren der Lösung zu achten. Nach Erreichen der Temperatur erfolgt die Zugabe von 25 mg $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -Tinte, gefolgt von der tröpfchenweise Zugabe über eine Minute von 0,33 ml TEOS. Die tröpfchenweise Zugabe ist essentiell um unkontrolliertes Wachstum von Siliciumdioxidstrukturen aufgrund von lokalen Überkonzentrationen an TEOS zu vermeiden. 30 Minuten später erfolgte die tröpfchenweise Zugabe von 60 μl APTES. Diese Wartezeit bis zur Zugabe des APTES erwies sich als entscheidend um die $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -Moleküle beim Wachstum der Partikel einzubetten. Aufgrund experimenteller Beobachtungen kann davon ausgegangen werden, dass zu diesem Zeitpunkt bereits ein Siliciumdioxidgrundgerüst entstanden ist und die Zugabe von APTES nicht mehr zu starken Deformationen bei der Vernetzung führt. Ohne Wartezeit resultiert die Synthese in farblosen Nanopartikeln ohne Fluoreszenz. Nach vier Stunden Rühren bei 60°C haben sich Siliciumdioxidnanopartikel gebildet, in die die fluoreszierende Tinte $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ eingebettet ist. Während der Synthese ist auf eine Abschattung der Lösung zu achten, um Photobleaching zu minimieren. Eine schematische Darstellung der gesamten Synthese findet sich in Abbildung 3.4.

Die Synthese der Schale um die gebildeten Nanopartikel erfolgte direkt im Anschluss im gleichen Gefäß. Dies ist ein Vorteil dieser Synthese, da dadurch Waschungen und Agglomeration aufgrund von Zentrifugation vermieden werden können. Es erfolgt eine Zugabe

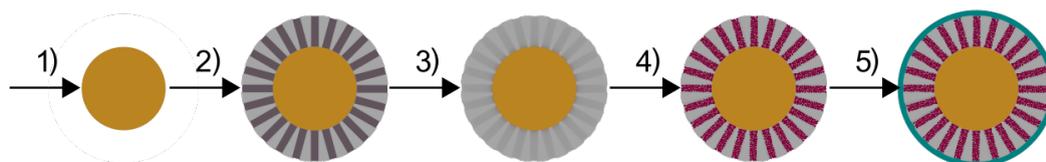


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Syntheseweges der Reporting Nanoparticle Tracer Typ A. 1) Ein Siliciumdioxidnanopartikel mit eingebetteter fluoreszierender Tinte wird gebildet (Kern). 2) Um den Kern wird eine Schale aus Siliciumdioxid mit eingeschlossenen CTAB-Mizellen gewachsen, bevor 3) die Mizellen entfernt werden. Es entsteht ein Nanopartikel mit fluoreszierendem Kern und einer mesoporösen Schalen. 4) Die Poren der Schale werden mit einer weiteren fluoreszierenden Tinte gefüllt. 5) Das Partikel und die Poren der Schale werden mit einer Paraffinhülle umschlossen.

von 60 mg Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) (vgl. Abschnitt 2.1.1.3) und 30 Minuten später einer Mischung der beiden Silane TEOS (330 μl) und APTES (60 μl). 90 Minuten später hat sich eine Schale mit CTAB-Mizellen um die Nanopartikel gebildet. Die Nanopartikelsuspension wird zentrifugiert und unterläuft drei Waschungszyklen mit Wasser, Ethanol und Methanol.

Um die sich in der Schale der Nanopartikel befindenden CTAB-Mizellen zu entfernen, werden die Partikel in einer Lösung von 120 ml Methanol, 2,48 ml Wasser und 1,24 ml Salzsäure (36,5-38 %) unter Rühren in einem Ölbad auf 70 °C erhitzt. Dabei handelte es sich um eine Reflux-Reaktion, bei der das Methanol (Siedepunkt 65 °C) im Reaktionsgefäß abdestilliert wird. Der entstehende Dampf wird dabei über einen wassergekühlten Kondensator, der über dem Reaktionsgefäß befestigt ist, abgekühlt und das flüssige Methanol kontinuierlich wieder in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet. Auch hier wurden die Partikel zur Vermeidung von Photobleaching vor Licht geschützt.

Nach 16 Stunden Reflux erfolgt eine erneute Zentrifugation der Partikel und eine Waschung mit Methanol und Ethanol. Das Zentrifugations-Pellet trocknet für drei Stunden unter Vakuum. Dabei ist darauf zu achten, dass das Pellet vor dem Einbringen in den Exsikkator manuell zerstört wird, da es sonst zu einer Eruption der Partikel durch sich schnell ausdehnende, eingeschlossene Gase kommen kann. Eine typische Synthese ergibt dabei eine Ausbeute von 150 mg Partikeln.

Um die nun freien Poren der Schale mit der Tinte S (vgl. Abschnitt 3.2) zu befüllen, werden 50 mg der getrockneten Kern-Schale Nanopartikel zusammen mit 17 mg Safranin O (Tinte S; Reporting-Funktion) und einem Rührstab in einem offenen Gefäß in einer Glovebox (Wasser < 5 ppm) gelagert, um die Poren von übrigem Lösungsmittel zu befreien. Geschieht dies nicht, wird Safranin O unzureichend eingelagert und die Funktionalität der Reporting Nanopartikel Typ A ist nur eingeschränkt gegeben.

Nach zwei Stunden erfolgt die Zugabe von 2,5 ml trockenem Acetonitril aus der Glovebox (dies vermeidet die unkontrollierte Zugabe von H_2O), das Gefäß wird verschlossen und für mindestens 12 Stunden gerührt. In dieser Zeit füllen sich die Poren der Schale durch physikalisches Mischen mit Safranin O. Im nächsten Schritt wird die Oberfläche der Partikel silanisiert. Dies ermöglichte später die Anlagerung der Paraffinhülle durch London-Kräfte. Dazu wird das Gefäß der Glovebox entnommen und der Deckel des Gefäßes für eine Minute geöffnet, da die Silanisierung geringe Mengen Wasser benötigt, wobei

Wassermoleküle aus der Umgebungsluft ausreichen. Es folgt die Zugabe von 0,375 ml n-Octadecyltrimethoxysilan (ebenfalls zuvor in der Glovebox gelagert) unter Rühren. Diese Menge ist stark überdosiert, gewährleistet aber eine gute Modifikation der Partikeloberflächen. Diese Reaktion dauert mindestens 12 Stunden, wobei wieder auf ein sanftes und gleichmäßiges Rühren geachtet wird, da sich sonst Partikel am Glas oberhalb des Flüssigkeitsrandes absetzen. Es folgt eine Zentrifugation, wobei 5 ml Acetonitril genutzt werden um die hochkonzentrierten Partikel aus dem Reaktionsgefäß in ein Zentrifugationsgefäß zu überführen. Im nächsten Schritt erfolgt eine Waschung der Probe mit n-Hexan. Safranin O ist in diesem nicht löslich und verbleibt in den Poren der mesoporösen Schale. Dieser Schritt ist nötig um restliches unreaktiertes n-Octadecyltrimethoxysilan zu entfernen, welches in den folgenden Syntheseschritten zu Problemen führt. Es erfolgt ein weiterer Trocknungsschritt im Vakuum um das restliche Acetonitril von den Partikeloberflächen zu entfernen.

Die Paraffinhülle wird aufgebracht indem die Partikel in 40 ml Hexan in einem Ultraschallbad dispergiert und 375 mg eines ausgewählten Paraffins zugegeben wird. In dieser Arbeit wurden dazu drei verschiedene Paraffine mit unterschiedlichen Schmelzpunkten getestet (Tetracosan (Schmelzpunkt 49-52 °C), Dotriacontan (SP. 65-70 °C) und Tetratetracontan (SP. 85-87 °C)). Die Suspension verbleibt für 15 Minuten im Ultraschallbad, gefolgt von 15 Minuten rühren. Die Partikel werden erneut zentrifugiert und im Vakuum für eine Stunde getrocknet. Nach dem Trocknen folgt eine Waschung mit einer $10 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ Lösung Natriumlaurylsulfat (SDS) in Wasser und eine erneute Zentrifugation. Es folgen weitere Waschungen mit Wasser und SDS, wobei nur dann weiteres SDS zugegeben wird, wenn die Partikel nicht ausreichend dispergiert werden können. Nachdem der Überstand nach der Zentrifugation klar ist und somit das freie Safranin O, welches nicht in den Poren festgehalten wird, entfernt ist (typischerweise drei Waschungen), sind die Partikel einsatzbereit. Eine Aufnahme mittels REM der voll funktionalisierten Reporting-Nanopartikel Typ A mit ihrer Paraffinhülle findet sich in Abbildung 3.5.

Dabei zeigen sich im Rasterelektronenmikroskop neben den Nanopartikeln auch größere Siliciumdioxidstrukturen im Mikrometerbereich. Eine Aufnahme solcher Strukturen, welche wie zusammengewachsene Nanopartikel aussehen, findet sich im Appendix Abbildung 6.1. Um deren Entstehen während der Synthese zu minimieren bzw. zu verhindern wurden verschiedene Optimierungsansätze verfolgt. Da dem Auftreten dieser größeren Strukturen mit hoher Wahrscheinlichkeit eine lokale Überkonzentration von Silanen bei der Zugabe zugrunde liegt wurde der Versuch unternommen dieses experimentell zu verändern. Dazu wurde zum Beispiel die Zugabe der Silane über größere Zeitabstände oder in häufigeren, dafür niedrigeren Konzentrationen versucht, ebenso wie eine kontinuierliche Zugabe der Silanmischung mittels einer Spritzenpumpe. Das Problem der Mikrostrukturen konnte dadurch nicht gelöst werden. Eine nachträgliche Trennung der Nanopartikel von den größeren Strukturen wurde ebenfalls in Betracht gezogen. Dies wäre ohne einen zu großen Verlust an Partikeln nur mittels einer zeitintensiven Dialyse möglich und wurde daher als nicht praktikabel eingestuft.

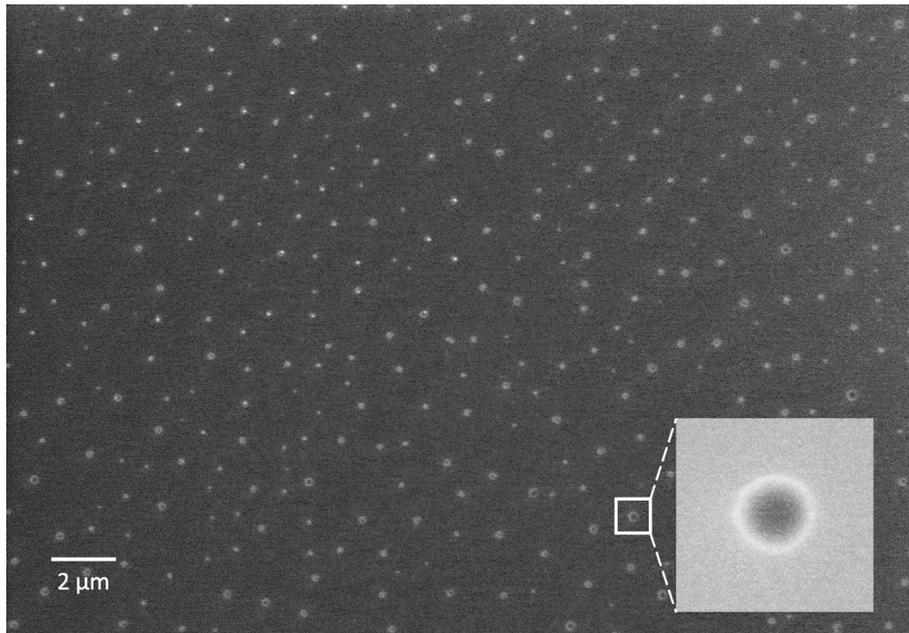


Abbildung 3.5: REM-Aufnahme der Reporting-Nanopartikel Typ A mit einer Dotriacontan Hülle. Die Nanopartikel haben einen mittleren Durchmesser von 188 ± 59 nm. Entnommen aus Publikation [127].

3.4.2 Spektroskopische Analyse

Während die beiden verwendeten fluoreszierenden Tinten $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (Tinte K im Kern) und Safranin O (Tinte S in der Schale) eine deutliche Überschneidung ihrer Emissionsspektren (siehe Abbildung 3.6(a)) aufweisen, unterscheiden sich ihre Anregungsspektren für eine Emission bei 612 nm (vgl. Abbildung 3.6(b)) deutlich. Ein Anregungsspektrum wird gemessen, indem die Anregungswellenlänge variiert und die Emissionsintensität für eine bestimmte Wellenlänge, in diesem Fall 612 nm, gemessen wird. Dies ermöglicht die Beiträge der einzelnen Tinten zur Fluoreszenzemission mittels einer Entfaltung (engl. *deconvolution*) zu bestimmen. Das Fluoreszenzsignal von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ist dabei die Referenzfunktion des Nanopartikels, während das Fluoreszenzsignal von Safranin O die Berichtsfunktion der Nanopartikel darstellt (vgl. Abschnitt 3.2).

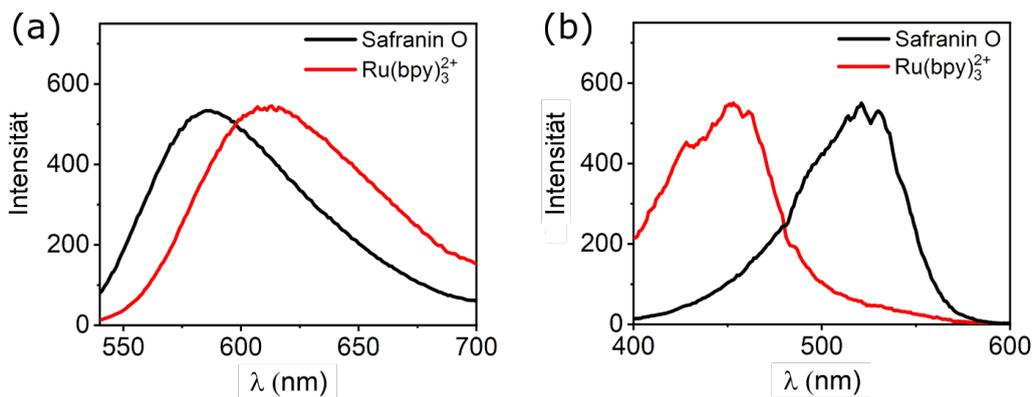


Abbildung 3.6: (a) Emissionsspektren der beiden fluoreszierenden Tinten Safranin O (Anregung bei 530 nm) und $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (Anregung bei 452 nm). (b) Anregungsspektren der beiden Tinten für eine Emission bei 612 nm. Modifiziert aus Publikation [127].

3.4.3 Heizexperimente

Sobald die Reporting Nanoparticle Tracer Typ A in Wasser über den Schmelzpunkt des gewählten Paraffins erhitzt werden, kann das in den Poren der Schale eingeschlossene Safranin O in die umgebende Lösung entweichen. Da die Tinte nicht mehr in hoher Konzentration auf kleinen Raum beschränkt ist, führt dies zu einer Steigerung der Effizienz der Photonenabsorption sowie eine Verringerung des Quenchings und des inneren Filtereffekts (vgl. Abschnitt 2.3.3). Das resultiert in einem Anstieg des Fluoreszenzsignals von Safranin O und einer Veränderung des Verhältnisses zwischen den Fluoreszenzsignalen von Safranin O und $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (Reporting-Funktion und Referenz-Funktion; kurz: *rep/ref*). Abbildung 3.7 zeigt ein in-situ Fluoreszenzmessung von Tetracosan-ummantelten Reporting Nanoparticle Tracer Typ A, die über 4 Stunden auf 52 °C, den Schmelzpunkt von Tetracosan, geheizt werden. Da über die Zeit immer mehr Safranin O aus den Poren entweicht, steigt auch das Fluoreszenzsignal von Safranin O weiter an. Im Gegensatz dazu bleibt das Fluoreszenzsignal des im Kern eingebetteten $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ stabil. Dementsprechend ändert sich das Verhältnis der beiden Signale *rep/ref* von anfänglich 0,96 auf 33,5. Die in-situ Messung wurde durchgeführt, indem der Probenhalter innerhalb des Fluoreszenzspektrometers mittels einer beheizten Zirkulationspumpe aufgewärmt und die Temperatur mit Hilfe eines Thermometers in der Nanopartikelsuspension kontrolliert wurde.

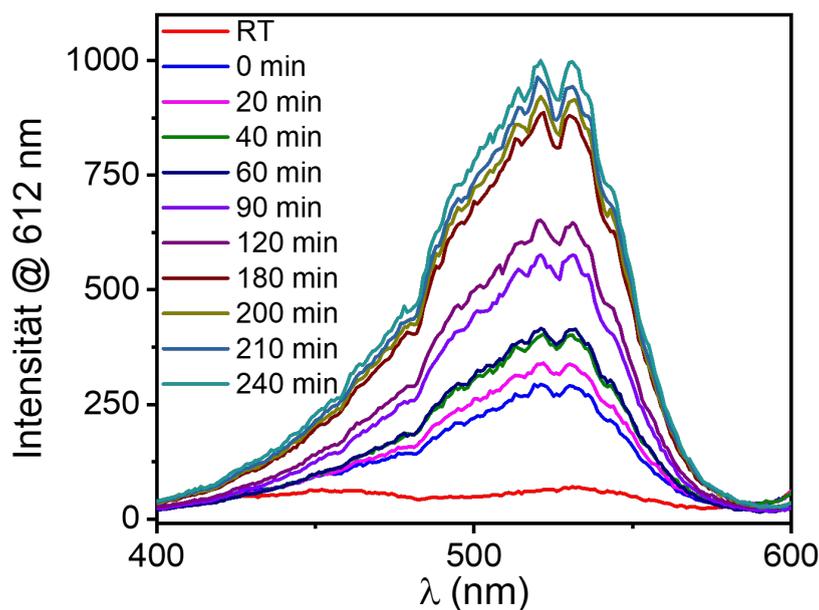


Abbildung 3.7: In-situ Fluoreszenzmessung (Anregungsspektren für 612 nm) eines Tetracosan ummantelten Reporting Nanoparticle Typ A bei 52 °C (Schmelzpunkt von Tetracosan 49-52 °C) über 4 Stunden. Die Messungen wurden zu den angegebenen Zeitpunkten durchgeführt, wobei die erste Messung bei Raumtemperatur (RT) erfolgte und die Messung 0 min beim Zeitpunkt des Erreichens der Zieltemperatur von 52 °C durchgeführt wurde. Modifiziert aus Publikation [127].

In Abbildung 3.8 ist ein ähnliches Experiment zur Überprüfung der Schwellenfunktion zu sehen, bei dem mit Dotriacontan (Schmelzpunkt von 65-70 °C) ummantelte Partikel Typ A untersucht wurden. Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren erfolgte in-situ. In Abbildung

3.8 (a) ist die Partikelsuspension auf 61 °C aufgeheizt (4 °C unter dem Schmelzpunkt der Hülle) und in (b) eine Suspension ähnlicher Konzentration der gleichen Nanopartikel auf 74 °C (4 °C über dem Schmelzpunkt der Hülle). Über die gesamte Messzeit erhöht sich das Verhältnis rep/ref bei 74 °C von 18,84 auf 30,32. Bei 61 °C sinkt das Verhältnis zunächst, bis sich ein Wert um 15,5 einstellt. Abbildung 3.8 (c) zeigt einen Vergleich der Verhältnisse rep/ref der beiden Experimente über den Zeitraum von vier Stunden normalisiert auf das Anfangsverhältnis. Dies bestätigt die Schwellenfunktion des Reporting Nanopartikels und ermöglicht die nachträgliche Identifizierung von Temperaturen ober- oder unterhalb der Schwelle.

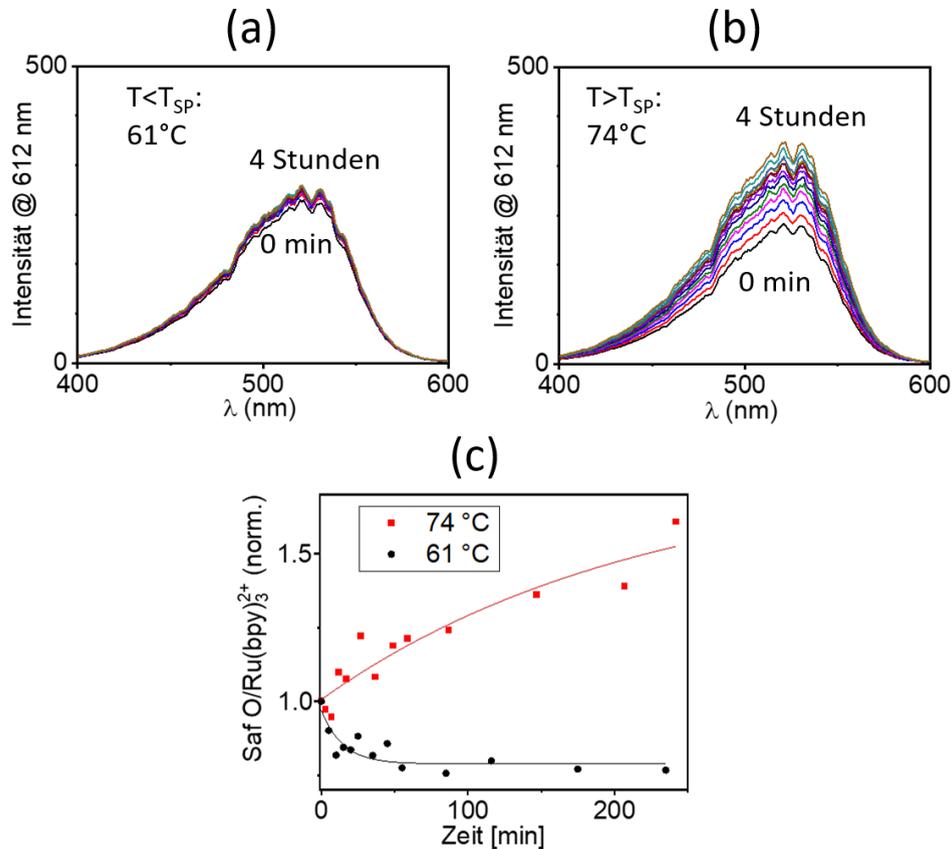


Abbildung 3.8: In-situ Fluoreszenzmessung (Anregungsspektren für 612 nm) zweier Suspensionen mit Dotriacontan ummantelten Reporting Nanoparticle Typ A in Wasser. (a) Die Suspension wurde für 4 Stunden auf 61 °C erhitzt (4 °C unter dem Schmelzpunkt der Hülle) und in regelmäßigen Abständen das Anregungsspektrum für 612 nm aufgenommen. Es zeigt sich nur eine leichte Änderung. Das Verhältnis rep/ref sank zunächst, bis sich ein Wert um 15,5 einstellte. (b) Die Suspension wurde für 4 Stunden auf 74 °C erhitzt (4 °C über dem Schmelzpunkt der Hülle). Hier zeigt sich deutlich ein Anstieg der Safranin O Intensität, da Safranin O aus den Poren der mesoporösen Schale in die umgebende Lösung entweicht. Das Verhältnis rep/ref stieg von anfängliche, 18,84 auf 30,32. (c) Das Verhältnis rep/ref der beiden Proben bei 74 °C und 61 °C über die gemessene Zeit, normalisiert auf das Anfangsverhältnis. Es zeigt sich deutlich die Schwellenfunktion der Nanopartikel. Während sich bei einer Temperatur knapp unterhalb der Schwelle schnell ein niedrigeres Verhältnis einstellt und recht konstant blieb, steigt das Verhältnis bei einer Temperatur knapp oberhalb der Schwelle stark an. Modifiziert aus Publikation [127].

Tabelle 3.1 zeigt eine Zusammenfassung der Änderungen der rep/ref Verhältnisse für Partikel mit Tetracosan-, Dotriacontan- und Tetratetracontanhüllen. Gemessen wurde dabei

bei Raumtemperatur, bei Temperaturen knapp unterhalb der jeweiligen Schmelzpunkte der Hüllen sowie bei Temperaturen knapp oberhalb. Auch bei den anderen Paraffinen bestätigt sich die Schwellenfunktion der Nanopartikel und erlauben einen genauen Rückschluss auf die erfahrenen Temperaturen.

Tabelle 3.1: Verhältnis rep/ref der beiden Fluoreszenzsignale von Safranin O und $Ru(bpy)_3^{2+}$ von Reporting Nanoparticle Tracer Typ A mit unterschiedlichen Paraffinhüllen (Schmelzpunkt SP; Raumtemperatur RT). Modifiziert aus Publikation [127].

Paraffinhülle (SP in °C)	Bericht/Ref Verhältnis	Bericht/Ref Verhältnis	Bericht/Ref Verhältnis
	bei RT	knapp unter SP	knapp über SP
Tetracosan (49-52)	0,95	4,15 (bei 45 °C)	33,5 (bei 52 °C)
Dotriacontan (65-70)	18,8	15,5 (bei 61 °C)	30,3 (bei 74 °C)
Tetratetracontan (85-87)	4,04	5,31 (bei 81 °C)	43,3 (bei 89 °C)

Das Partikelsystem von Reporting Nanoparticle Tracer A wurde auch unter extremeren Bedingungen, wie sie in geothermischen Reservoiren zu erwarten sind, getestet. Dies sollte sicherzustellen, dass die Paraffinhüllen auch unter diesen Bedingungen intakt bleiben bis die Schwellentemperatur erreicht wird und es nicht zur Agglomeration und Fällung der Partikel kommt. Dazu wurden Experimente in Lösungen mit hoher Salinität und variierenden pH-Werten durchgeführt. Nanopartikel mit einer Dotriacontanhülle wurden in Natriumchloridlösungen ($50 \frac{g}{l}$) dispergiert und der pH-Wert der Lösungen mittels Salzsäure und Natriumhydroxid auf pH-Werte von 3 und 10 verändert. Zur Kontrolle wurde ebenfalls eine Lösung bei pH 7 belassen. Diese drei Lösungen verblieben dann unberührt für eine Woche bei Raumtemperatur, während drei identische Lösungen mit Partikeln auf 74 °C geheizt wurden. Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei reinem Wasser. Die Partikel bei Raumtemperatur, unabhängig vom pH-Wert zeigten ein sehr stabiles rep/ref Verhältnis. Die geheizten Partikel ließen Safranin O entweichen und das Verhältnis rep/ref steigt. Ein Vergleich der gemessenen Spektren findet sich in Abbildung 3.9 und Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2: Verhältnis rep/ref der Fluoreszenzsignale von Reporting Nanoparticle Tracern Typ A mit Dotriacontanhülle in Lösungen mit $50 \frac{g}{l}$ NaCl und verschiedenen pH-Werten. Modifiziert aus Publikation [127].

pH-Wert	rep/ref Verhältnis	rep/ref Verhältnis	rep/ref Verhältnis
	bei Beginn	nach 7 Tagen bei RT	nach 7 Tagen bei 74 °C
3	10,36	9,83	20,82
7	9,82	10,24	21,15
10	9,32	9,27	20,22

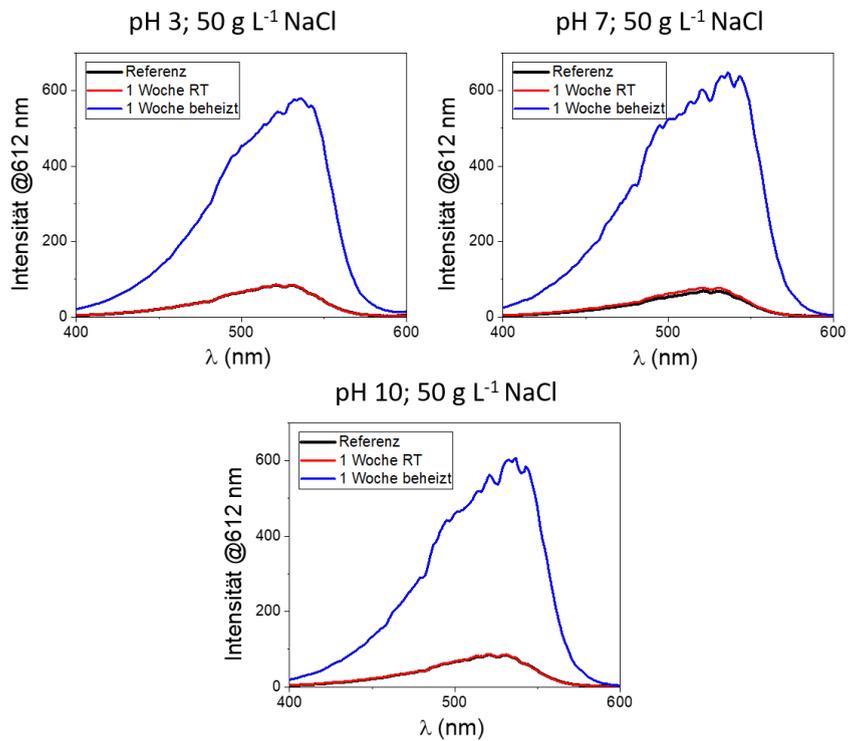


Abbildung 3.9: Test der Reporting Nanoparticle Tracer Typ A unter hoher Salinität und variablen pH-Werten zum Ausschluss von Leckagen und Fällungen. Lösungen mit 50 $\frac{g}{l}$ NaCl und Kern-Schale-Nanopartikeln mit Dotriacontanhülle wurden auf pH-Werte von 3 (links), 7 (rechts) und 10 (unten) modifiziert. Die Anregungsfluoreszenzspekren für 612 nm wurden gemessen beim Herstellen der Lösungen (schwarz), nach 7 Tagen bei Raumtemperatur (rot) und nach 7 Tagen bei 74 °C (blau). Bei allen drei Proben blieb das *rep/ref* Verhältnis bei Raumtemperatur über 7 Tage sehr stabil, während es bei 74 °C stark anstieg. Modifiziert aus Publikation [127].

3.4.4 Zentrifugationsexperimente

Safranin O kann nur dann aus der Schale der Nanopartikel entweichen, wenn Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Paraffinhülle erreicht werden. Um dies zu veranschaulichen wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, welches in Abbildung 3.10 (a) zu sehen ist. Dazu wurden zwei identische Suspensionen mit hoher Konzentration an Reporting Nanoparticle Tracer Typ A mit Dotriacontanhülle hergestellt (2 mg Nanopartikel pro ml). Eine der beiden Lösungen wurde dann in einem Rundkolben in einem Ölbad unter Rühren auf 74 °C erhitzt, während die andere bei Raumtemperatur blieb. Im Anschluss erfolgte eine Zentrifugation der beiden Suspensionen bei 6000 U/min. Es ist bereits optisch deutlich der Unterschied zu erkennen. Die Probe bei Raumtemperatur hat einen klaren Überstand, während die beheizte Probe einen stark verfärbten Überstand aufweist. Bei ihr sind große Mengen an Safranin O aus den Poren der Schale in die Lösung entwichen und nicht in ein Pellet abzentrifugiert worden.

In Abbildung 3.10 (b) wurde dies auch spektroskopisch untersucht. Dazu wurden Fluoreszenzemissionen nach Anregung bei 530 nm für Safranin O der jeweiligen Überstände nach der Zentrifugation gemessen. In keiner der beiden Lösungen konnte $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ detektiert werden. Dieses Experiment ermöglicht es mit bloßem Auge die Funktionsweise der Reporting Nanopartikeltracer Typ A zu erkennen.

Um zu zeigen, dass das Entweichen des Safranin O aus der Schale auch einen Einfluss auf die Fluoreszenzsignale der Nanopartikel hatte, wurde in einem weiteren Schritt die Pellets der beiden zentrifugierten Lösungen entnommen und mit ihnen zwei neue Lösungen ähnlicher Konzentration hergestellt (Abbildung 3.10 (c)). Das unbeheizte Pellet zeigte nach Redispergierung einen für Safranin O typischen rosa Farbton. Das beheizte Pellet wies dagegen einen orangen Farbton auf, typisch für $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Eine Anregungsfluoreszenzmessung für 612 nm der beiden Proben ist in 3.10 (d) zu sehen. Eine Berechnung der *rep/ref* Verhältnisse der beiden zeigte eine deutliche Veränderung. So wies das rosane unbeheizte Pellet in Suspension ein *report/ref* Verhältnis von 19,01 auf, während das orangene, beheizte in Lösung ein Verhältnis von 0,99 zeigte.

3.4.5 Hydrodynamischer Radius und Zeta-Potential

Zur Charakterisierung der Partikel- und Aggregatgrößen der dispergierten Partikel in Lösung wurde dynamische Lichtstreuung (engl. *dynamic light scattering (DLS)*) verwendet. DLS ist eine Technik, die die zufällige Bewegung der Partikel durch Stöße durch die umliegenden Lösungsmoleküle nutzt (Brownsche Bewegung). Werden die Partikel mit einem Laser bestrahlt, so wird das Licht an ihnen gestreut (Rayleigh-Streuung) und es kommt zu Interferenzen. Dabei fluktuiert die Streuintensität aufgrund des sich ändernden Abständen zwischen den Streuzentren. Kleinere Partikel bewegen sich aufgrund der Stöße mit den umgebenden Molekülen stärker als größere. Damit lassen sich über eine zeitlich aufgelöste Messung Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Partikel ziehen, welche dann die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten erlauben. Mittels des Diffusionskoeffizienten lässt sich dann der hydrodynamische Durchmesser durch die Stokes-Einstein-Beziehung berechnen (Abschnitt 2.1.2.2). Bei Messungen muss berücksichtigt werden, dass der hydrodynamische Durchmesser oft größer ist als der tatsächliche Durchmesser, da bei einer DLS-Messung

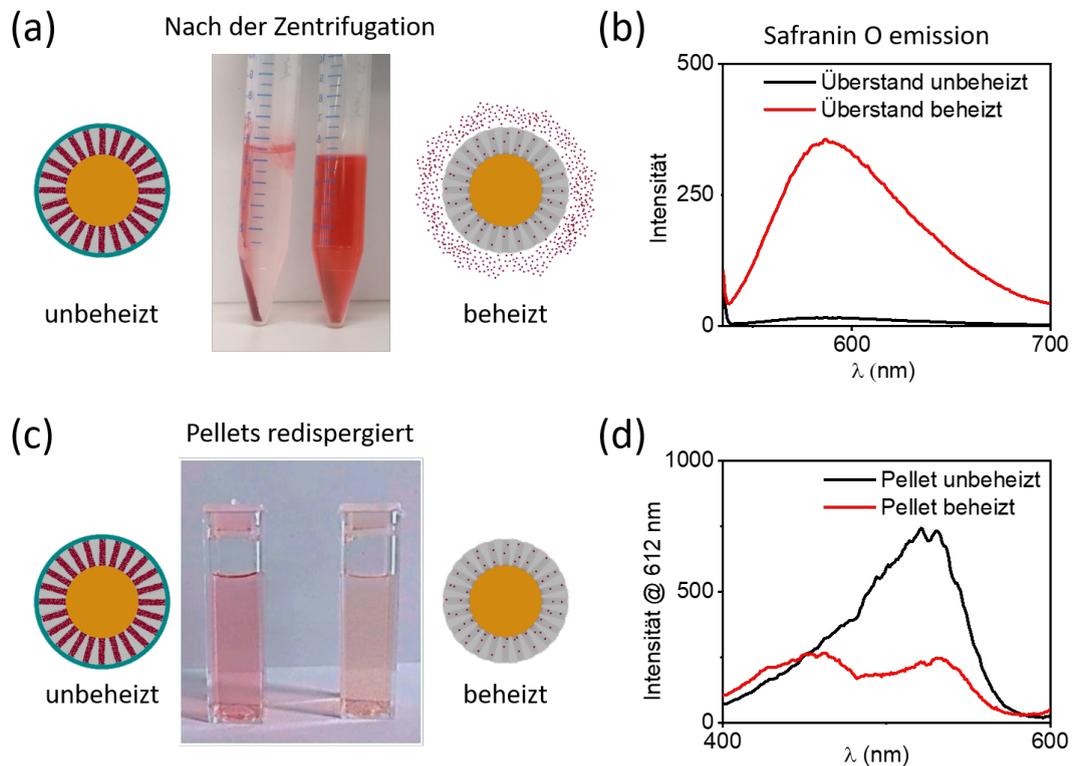


Abbildung 3.10: Zentrifugationsexperiment mit aktivierten und nicht-aktivierten Reporting Nanoparticle Tracer Typ A. (a) Bei zwei identischen Partikelsuspensionen wurde die rechte der beiden vor der Zentrifugation auf eine Temperatur oberhalb der Schwellentemperatur der Paraffinhülle erhitzt, während die linke Suspension bei Raumtemperatur belassen wurde. Nach der Zentrifugation zeigte sich deutlich am klaren Überstand der linken unbeheizten Probe, dass kaum Safranin O in die Lösung entwichen ist. Bei der rechten beheizten Probe war jedoch deutlich das entwichene Safranin O zu erkennen. (b) Gemessene Safranin O-Emission der beiden Überstände nach der Zentrifugation in (a). (c) Redispergierung der beiden Pellets aus (a). Die linke unbeheizte Probe zeigt deutlich eine rosa Verfärbung, typisch für Safranin O. Die rechte Probe weist dagegen eine orangene Farbe, typisch für $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ auf. (d) Spektroskopische Analyse der beiden Proben aus (c). Modifiziert aus Publikation [127].

von einem sphärischen Translationsdiffusionskoeffizienten ausgegangen wird und der Koeffizient zudem von der Oberflächenstruktur sowie der Konzentration und Art der Ionen in Lösung abhängt.

Eine Messung des hydrodynamischen Durchmessers der Reporting Nanoparticle Tracer Typ A in Suspension mittels intensitätsgewichteter NICOMP Verteilung findet sich in Abbildung 3.11. Diese und alle weiteren Messungen des hydrodynamischen Durchmesser wurden an einem Nicomp 380 DLS, Particle Sizing Systems (PSS) durchgeführt. Dabei zeigen sich zwei diskrete Peaks, wobei der erste Peak bei 306,3 nm mit einer Standardabweichung von 59,5 nm lag. Dieser stellt die synthetisierten Nanopartikel mit ihrer Paraffinhülle dar. Der zweite Peak ist bei 3957,6 nm mit einer Standardabweichung von 539 nm zu finden. Dieser stammt von den bereits zuvor erwähnten größeren Siliciumdioxidstrukturen.

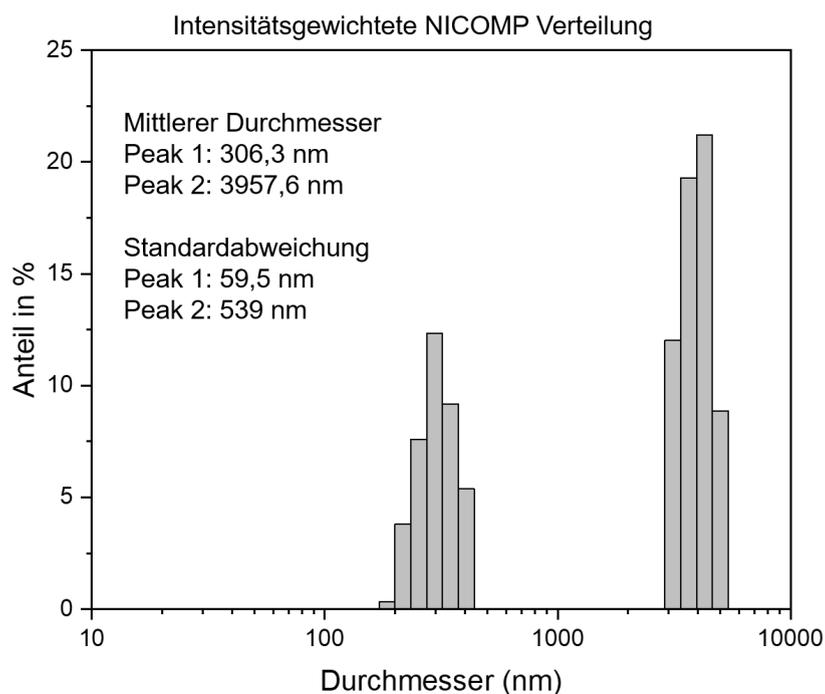


Abbildung 3.11: Hydrodynamischer Durchmesser der Reporting Nanoparticle Typ A mittels DLS. Es zeigten sich zwei Peaks. Der erste bei 306,3 nm mit einer Standardabweichung von 59,5 nm, der zweite bei 3957,6 nm mit einer Standardabweichung von 539 nm.

Zudem wurde das Zeta-Potential der Partikel zu $-30,1 \pm 0,9$ mV bestimmt (vergleiche Abschnitt 2.1.2.5). Diese und alle weiteren Bestimmungen der Zeta-Potentiale wurden durch Laura Kuger (IFG-KIT) durchgeführt. Dass die Partikel ein negatives Zeta-Potential aufweisen ist nötig, da dies auch dem Zeta-Potential der meisten porösen Gesteine im Untergrund entspricht (zum Beispiel weist Barea Sandstein ein Zeta-Potential von -76,3 mV auf [128]). Nur bei gleicher Ladung kann eine Retention der Partikel durch elektrostatische Wechselwirkung mit der Umgebungsmatrix in einem Grundwasserleiter vermieden werden.

3.5 Reporting Nanoparticle Tracer - Typ B

Um das Problem der starken Größendispersion und der Bildung von Mikrostrukturen der Reporting Nanoparticle Tracer Typ A zu lösen sowie die Synthese der Partikel zu stabilisieren wurde der Syntheseweg weiterentwickelt. Anstelle der *one-pot-synthesis* findet die Synthese der inneren Kerne getrennt von der Synthese der umhüllenden mesoporösen Schalen statt. Dies erlaubt eine bessere Kontrolle über die entstehenden Partikel und resultierte in dem Reporting Nanoparticle Tracer Typ B.

Bei der getrennten Synthese der Kerne wurden mehrere Ansätze verfolgt von denen zwei im Abschnitt 3.5.1 vorgestellt werden. Wichtig dabei war eine gute Größenkontrolle und eine hohe Deposition eines fluoreszierenden Markers bei der Synthese. Die entwickelte Schalen-Synthese auf die zuvor synthetisierten Kerne wird in Abschnitt 3.5.2 vorgestellt und diskutiert. Die Funktionalisierung der Partikel findet sich in Abschnitt 3.5.3.

3.5.1 Synthese Kernpartikel

3.5.1.1 SiO₂-Nanopartikel mit eingebetteter fluoreszierender Tinte mittels Stöber-Technik

Die ersten der beiden Synthesen von SiO₂-Partikeln, welche als Kern für das Reporting Nanoparticle Typ B dienen sollten, basiert auf einer Ethanol-Stöber-Synthese [129]. Die Synthese nutzt dabei eine Mischung aus Ethanol und Wasser, mit Ammoniumhydroxid als Katalysator und TEOS als SiO₂-Präkursor. Durch eine Variation der Syntheseparameter können Partikeln im Größenbereich zwischen 100 nm und 800 nm hergestellt werden, bei denen eine fluoreszierende Tinte in das Partikel eingebettet ist. Als fluoreszierende Tinte wurde hier, wie auch bei Reporting Nanoparticle Typ A, Ru(bpy)₃²⁺ gewählt.

Dabei ist entscheidend, dass die fluoreszierende Tinte im Kern eingebettet und nicht kovalent im oder an den Kern gebunden ist. Eine kovalente Bindung an die Oberfläche der Partikel würde die Möglichkeit des Wachstums einer Schale erschweren oder verhindern. Zudem sind kovalente Bindungen sehr instabil unter hohen Temperatur- und pH-Schwankungen. Eine kovalente Bindung innerhalb des Kerns könnte ebenfalls zu Instabilitäten des Fluoreszenzsignals der Tinte führen. Die Stabilität des Signals des Kerns ist jedoch entscheidend für die Funktionsweise der Reporting Nanoparticle Tracer.

Bei der Synthese werden Ethanol mit Ammoniumhydroxid und 1 ml einer 2 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ Ru(bpy)₃²⁺ Lösung in Wasser in einem Rundkolben unter Rühren vermischt. Das Ammoniakwasser (30 %) und die Ru(bpy)₃²⁺ Lösung liefern dabei das benötigte Wasser für die spätere Hydrolyse des TEOS. Separat wird ein weiteres Gemisch aus Ethanol und TEOS hergestellt und fünf Minuten gerührt. Experimentelle Beobachtungen ergaben dabei, dass die Ethanol-TEOS-Lösung für mindestens drei und maximal 20 Minuten gerührt werden sollte, da es sonst nicht zur Formung von diskreten, sphärischer Partikel nach der Synthese kam. Nach den fünf Minuten können die beiden Lösungen zusammengebracht werden und rühren für eine weitere Stunde. Nach 60 Minuten wird die Lösung für weitere 10 Minuten in ein Ultraschallbad verlagert, bevor die entstandenen Partikel bei 6000 U/min abzentrifugiert werden können. Es folgen eine Waschungen mit Ethanol, Ethanol/Wasser (80%/20%) und Wasser, bevor die Partikel im Vakuum getrocknet werden. Die Dispergierung der Partikel während der Waschung erfolgt, je nach Bedarf und Löslichkeit der Nanopartikel, durch einen Vortexmischer, ein Ultraschallbad und/oder einer Sonotrode. Das Verhältnis aus

TEOS/Ammoniumhydroxid/Ethanol regelt dabei die Größe der entstehenden Partikel. In Tabelle 3.3 finden sich drei Beispiele zu den verwendeten Verhältnissen mit den erreichten Partikelgrößen. In Abbildung 3.12 sind zudem Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Partikel zu sehen.

Tabelle 3.3: Ammoniakwasser/Ethanol/TEOS Verhältnis bei den Synthesen mit dem resultierendem Partikeldurchmesser.

Ammoniakwasser 30 % (ml)	Ethanol (ml)	TEOS (ml) in Ethanol (ml)	Partikeldurchmesser (nm)
0,33	8,23	0,43 in 1,33	131 ± 12
1,67	7,56	0,43 in 1,33	643 ± 22
2,33	6,23	0,43 in 1,33	480 ± 40

Es wurde zudem der Versuch unternommen die Konzentration von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in den Partikel zu erhöhen und somit ein stärkeres Fluoreszenzsignal zu erhalten. Die Erhöhung der Tintenkonzentration über $2 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ während der Synthese führt jedoch nicht zu einer stärkeren Deposition von Tinte in der Siliciumdioxid-Matrix, sondern zur Bildung weiterer deutlich kleinerer und farbloser Nanopartikel (20 nm) sowie zur Bildung von unkontrollierten mikroskopischen Siliciumdioxidstrukturen.

Beim Messen des hydrodynamische Durchmesser mittels DLS von Partikel welche bei einem Ammoniakwasser/Ethanol/TEOS in Ethanol Verhältnis von 2,33/6,23/0,43 in 1,33 synthetisiert wurden, zeigt sich ein mittlerer Radius von 603,9 nm mit einer Standardabweichung von 103,1 nm (siehe Abbildung 3.13). Hier wird der tatsächliche Durchmesser im DLS überschätzt (Durchmesser im REM 480 ± 40 nm), es zeigen sich jedoch keine/kaum Agglomerationen. Eine Messung des Zeta-Potentials ergab einen Wert von $-53,0 \pm 0,6$ mV. Aufgrund der geringen Deposition von Tinte in den Partikeln und der daraus resultierenden geringen Fluoreszenzintensität und Nachweisgrenze eignen sich diese Partikel jedoch nur bedingt als Kern für die Reporting Nanoparticle Tracer Typ B. Die Möglichkeit der Größenvariation zwischen 100 nm und 900 nm macht sie jedoch interessant als traditionellen Kolloidtracer, der im Vergleich mit den Reporting Nanoparticle Tracern getestet werden kann (siehe Abschnitt 4.5.2.2).

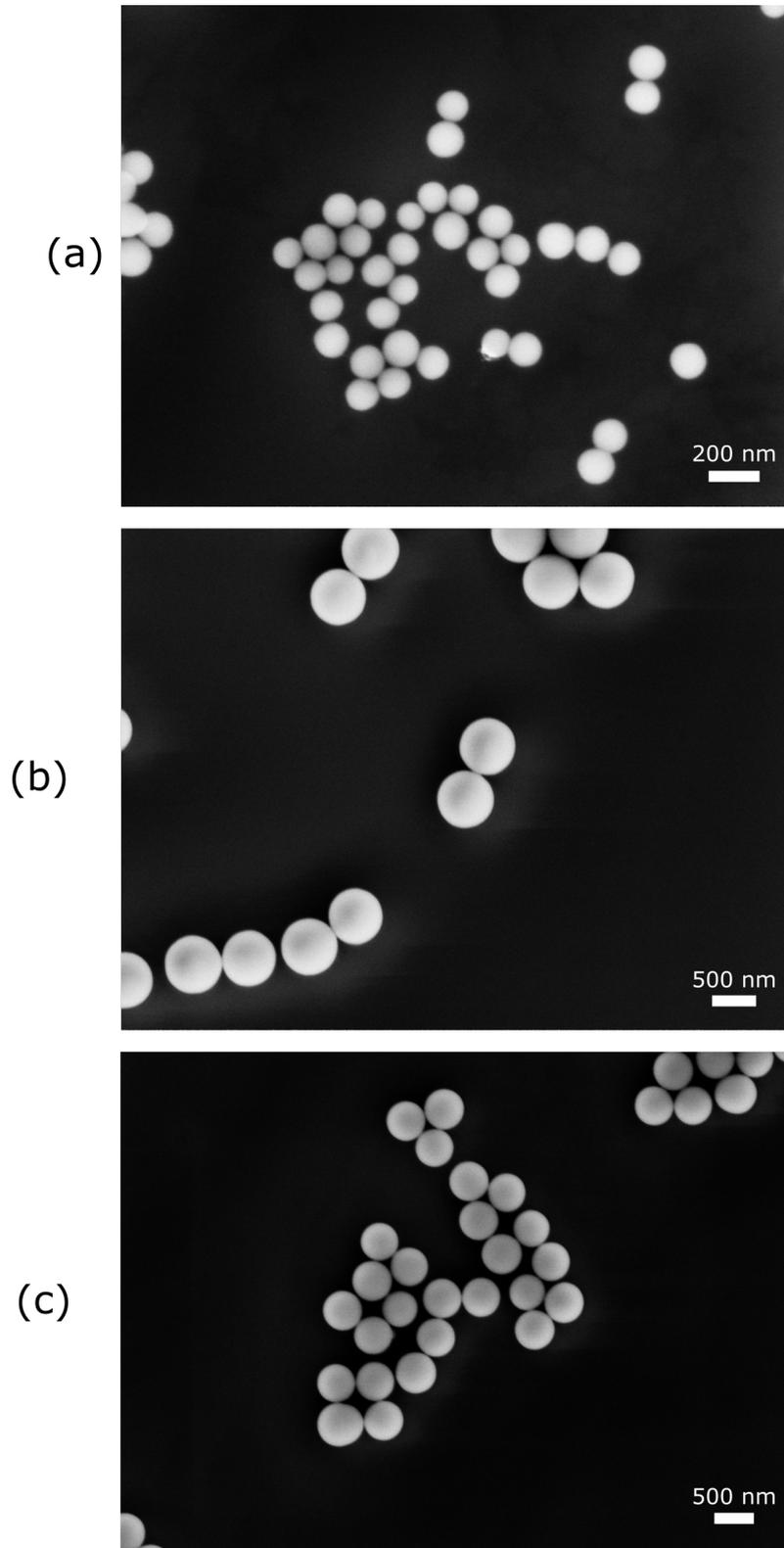


Abbildung 3.12: Aufnahmen mit Elektronenmikroskop von Partikel die mithilfe der Ethanol Stöber-Synthese hergestellt wurden. (a) bei einem TEOS/Ammoniakwasser/Ethanol Verhältnis von 0,33/8,23/0,43 bildeten sich Siliciumdioxidnanopartikel mit einer Größe von 131 ± 12 nm. (b) Bei einem Verhältnis von 1,67/7,56/0,43 bildeten sich Partikel mit einer Größe von 643 ± 22 nm. (c) Bei einem Verhältnis 2,33/6,23/0,43 bildeten sich Partikel mit einer Größe von 480 ± 40 nm.

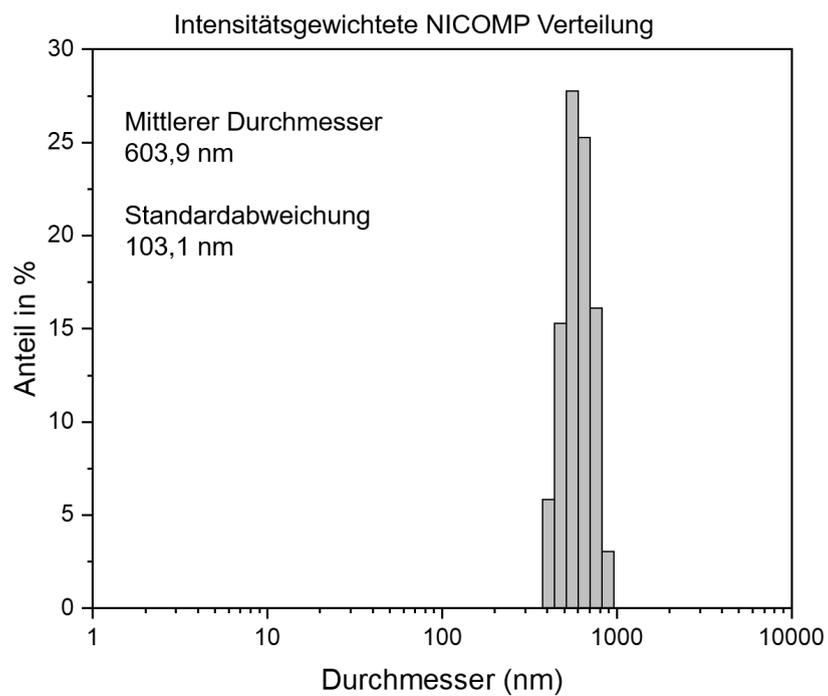


Abbildung 3.13: Hydrodynamischer Durchmesser von SiO₂-Partikeln der Stöber-Ethanol-Synthese mit eingebetteter Tinte.

3.5.1.2 SiO₂-Nanopartikel mit eingebetteter fluoreszierender Tinte mittels umgekehrter Mikroemulsionstechnik

Als Ausgangspunkt für die Synthese von Siliciumdioxidnanopartikeln mit stärkeren Fluoreszenzeigenschaften dient die bereits in Abschnitt 2.1.1 erwähnte umgekehrte Mikroemulsionstechnik [29], [130]. Diese bietet den Vorteil einer hohen Form- und Größenkontrolle der Nanopartikel und erlaubt das Einbetten von größeren Konzentrationen an fluoreszierenden Tinten. Dabei handelt es sich um eine Variante der Stöber-Synthese bei der Mikroemulsionen von Wasser in einer Ölphase genutzt werden. Die Emulsion ist dabei eine thermodynamisch stabile, isotrope und durchsichtige Mischung aus Öl, Wasser, Tensiden und Co-Tensiden bei der nanoskalige Wassertröpfchen in einer Ölmatrix dispergiert sind. Die Wassertröpfchen dienen dabei als Nanoreaktoren für die Synthese der Nanopartikel. Tenside stabilisieren diesen Reaktionsraum beim Wachstum der Nanopartikel. Fügt man vor dem Beginn der Synthese eine wasserlösliche fluoreszierende Tinte bei, so kann diese während des Wachstums des Nanopartikels in seine Siliciumdioxidmatrix eingebettet werden.

Bei der Synthese der Nanopartikel wird Wasser als polare und Cyclohexan als unpolare Phase, Triton X-100 als Tensid, n-Hexanol als Co-Tensid zur Stabilisierung und Ammoniumhydroxid als Katalysator verwendet. Der gewählte Siliciumdioxidpräkursor ist Tetraethylorthosilicat (TEOS) und die verwendete fluoreszierende Tinte Ru(bpy)₃²⁺.

Die Nanopartikelsynthese läuft wie folgend ab. In einem Rundkolben werden 15 ml Cyclohexan mit 3,6 ml n-Hexanol und 3,6 ml Triton X-100 für zwei Minuten gerührt. Dabei ist auf eine nicht zu hohe Rührgeschwindigkeit zu achten. Darauf folgen 1 ml einer vorge-mischten 20 mM Lösung von Ru(bpy)₃²⁺ in Wasser (7,6 $\frac{\text{g}}{\text{ml}}$) und kurze Zeit später 0,2 ml Tetraethylorthosilicat (TEOS). Das TEOS wurde bis zu seiner Verwendung in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre (< 5 ppm H₂O) aufbewahrt um vorzeitige Kondensation zu vermeiden. Diese Mischung rührt für 20 Minuten, bevor 0.12 ml Ammoniakwasser (25 %) als Katalysator zugegeben wird. Diese Wartezeit von 20 Minuten erhöht die Stabilität der Synthese deutlich verglichen mit einer sofortigen Zugabe des Ammoniaks.

Die Synthese läuft für 24 Stunden weiter, bevor die Emulsion durch die Zugabe von 25 ml Aceton zerstört wird. Es folgt eine Zentrifugation bei 6000 U/min und eine anschließende Waschung mit Aceton. Diese erneute Waschung mit Aceton hilft um ölige Rückstände bei den Partikeln zu vermeiden. Es folgen drei weitere Waschungen mit Ethanol, Ethanol/Wasser (80%/20%) und Wasser. Die Dispergierung der Partikel während der Waschung erfolgt, je nach Bedarf und Löslichkeit der Nanopartikel, durch einen Vortexmischer, ein Ultraschallbad und/oder einer Sonotrode. Im Anschluss können die entstandenen Nanopartikel im Vakuum in einem Exsikkator getrocknet, oder direkt weiter verwendet werden. Auch hier ist auf eine Zerstörung des Pellets vor dem Einbringen in den Exsikkator und auf eine Abschattung der Partikel während der Synthese zu achten.

In Abbildung 3.14 findet sich eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Partikel. Sie sind sphärisch, klar voneinander abgegrenzt, besitzen eine kleine Größenverteilung und haben eine mittlere Größe von $50 \pm 3,3$ nm. Die Größe der Nanopartikel kann verkleinert werden durch eine Verringerung des zugegebenen Ammoniumhydroxids oder vergrößert

werden durch eine Verringerung der zugegebenen Wassermenge. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass nur bestimmte Kombinationen aus Triton X-100/Cyclohexan/Hexanol/Wasser eine stabile Synthese ergeben und eine Abweichung von ihnen zur Bildung polydisperser Nanopartikeln oder makroskopischer Siliciumdioxidstrukturen führt. Auch die Konzentration an $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ wurde in Experimenten maximiert. Eine höhere Konzentration als hier beschrieben stört sterisch die SiO_2 -Kondensation, verhinderte die Bildung von Nanopartikeln und führte zu unkontrollierten Wuchs von Siliciumdioxidstrukturen.

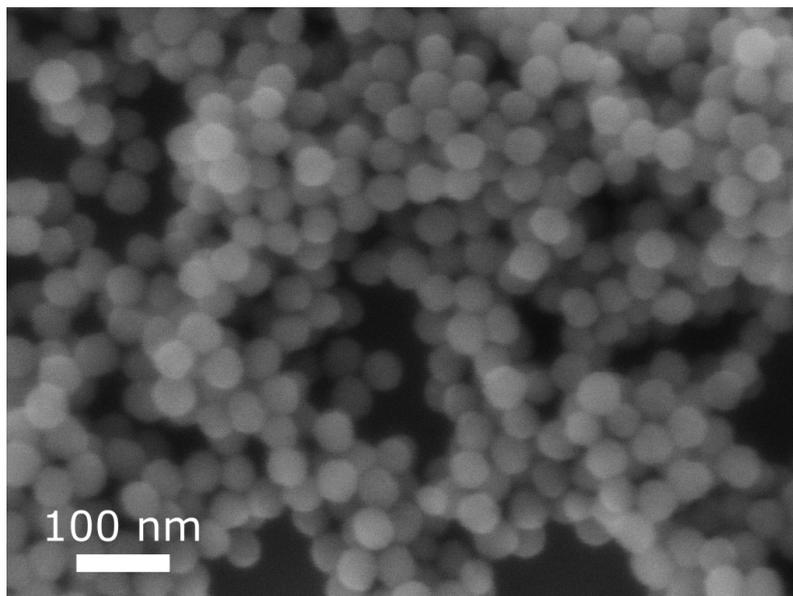


Abbildung 3.14: Aufnahme von Siliciumdioxidnanopartikeln mittels eines Rasterelektronenmikroskops. Die Partikel wurde mithilfe einer umgekehrten Mikroemulsionstechnik hergestellt und haben in ihrer Struktur die fluoreszierende Tinte $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ eingebettet. Die Partikel sind sphärisch, klar voneinander abgegrenzt, besitzen eine kleine Größenverteilung und haben eine mittlere Größe von $50 \pm 3,3$ nm.

Eine spektroskopische Untersuchung der fluoreszierenden Nanopartikel ergibt eine leichte Blauverschiebung der Emissionsspektren der Partikel im Vergleich mit gelöster $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -Tinte in Wasser (vergleiche Abbildung 3.15). Um die Detektierbarkeit der fluoreszierenden Nanopartikel auch bei niedrigsten Konzentrationen zu prüfen, wurde eine Verdünnungsreihe einer Nanopartikelsuspension bekannter Konzentration vorgenommen. Dabei können die Partikel bis zu einer Konzentration von $1,3 \frac{\text{ng}}{\text{ml}}$ mit einem Signal-Rausch Verhältnis von 5,3 gemessen werden [127]. Diese Nachweisgrenze ließe sich jedoch mit spezialisierteren Gerätschaften noch deutlich verringern. Zudem weisen diese Nanopartikel eine fünffach erhöhte Fluoreszenzemission auf (bei gleicher Massenkonzentration) gegenüber Nanopartikeln, welche mittels der Stöber-Ethanol-Technik synthetisiert wurden.

Da die Stabilität der Nanopartikel und die Stabilität des Fluoreszenzsignals unter Hitze und Druck ein entscheidender Punkt in der Nutzung von Siliciumdioxidnanopartikel als Tracer in geothermischen Reservoiren ist, wurden vier Lösungen mit gleicher Konzentration der fluoreszierenden Nanopartikel hergestellt. Diese verblieben für 72 Stunden in einem Autoklaven unter unterschiedlichen Bedingungen und wurden im Anschluss erneut spektroskopisch untersucht (siehe Abbildung 3.16). Die Bedingungen waren wie folgt: Raumtemperatur und Umgebungsdruck, 100°C und $1,01$ bar, 150°C und $4,76$ bar sowie 200°C

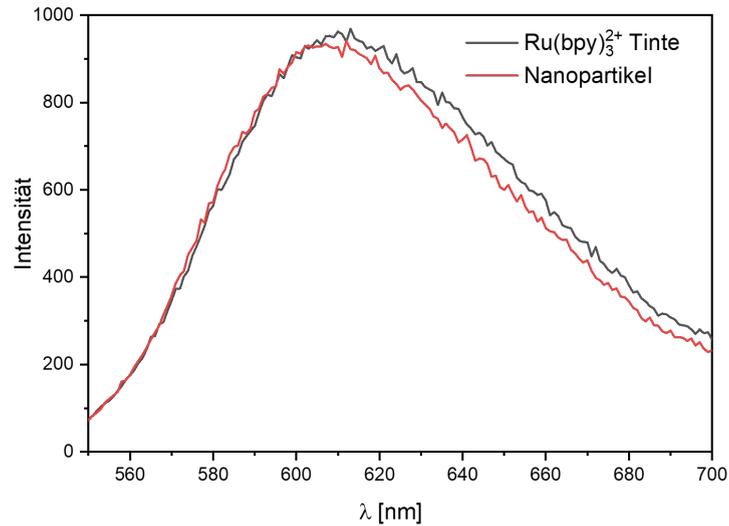


Abbildung 3.15: Emissionsspektren nach Anregung bei 450 nm einer $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ Lösung in Wasser ($10^{-4} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) (schwarz) und einer Suspension von fluoreszierenden Siliciumdioxidnanopartikeln in Wasser ($2,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$) (rot). Es ist eine leichte Blauverschiebung des Emissionsspektrums der Nanopartikel zu erkennen.

und 15,55 bar. Wie in Abbildung 3.16 zu sehen ist, zeigen alle vier Messungen der Emissionsspektren (Anregung bei 452 nm) ähnliche Resultate und weisen keinen klaren Trend auf zu höheren Temperaturen und Drücken. Dies bestätigt, dass das Siliciumdioxidnanopartikel die fluoreszierende Tinte umhüllt und schützt, da eine Leckage oder thermisches Bleaching der Tinte in einer Erhöhung/Verringerung der Emissionsintensität resultieren würde (vgl. Abschnitt 2.3.3).

Eine Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers (siehe Abbildung 3.17) ergab einen mittleren Radius von 74,5 nm mit einer Standardabweichung von 10,5 nm. Das Zeta-Potential der Nanopartikel wurde mit -15 ± 6 mV gemessen.

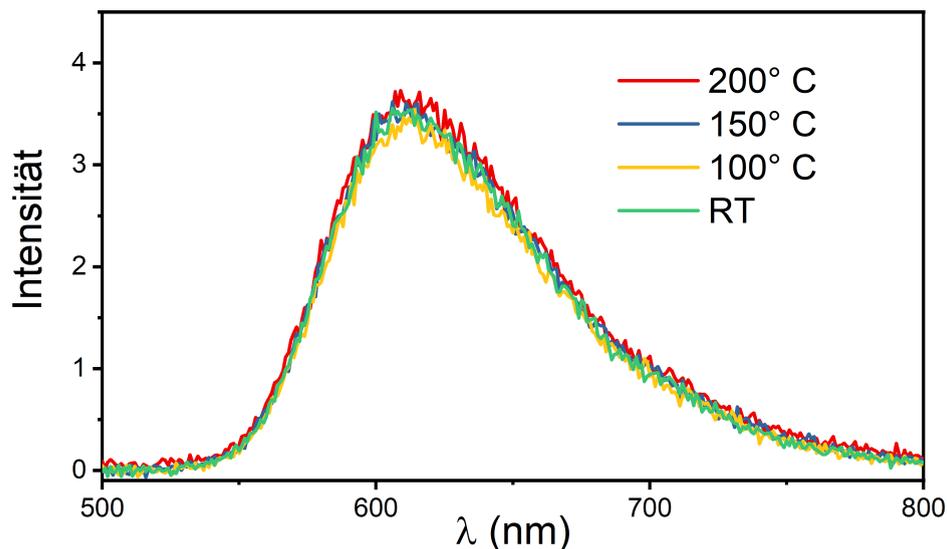


Abbildung 3.16: Test der Signalstabilität von Siliciumdioxidnanopartikeln mit eingebetteter fluoreszierender Ru(bpy)₃²⁺ Tinte. Lösungen gleicher Konzentration mit Nanopartikeln wurden für 72 Stunden in einem Autoklaven Raumtemperatur und Umgebungsdruck (grün), 100 °C und 1,01 bar (gelb), 150 °C und 4,76 bar (blau) sowie 200 °C und 15,55 bar (rot) ausgesetzt, und im Anschluss die Emissionsspektren bei einer Anregung von 452 nm gemessen. Modifiziert aus Publikation [127]

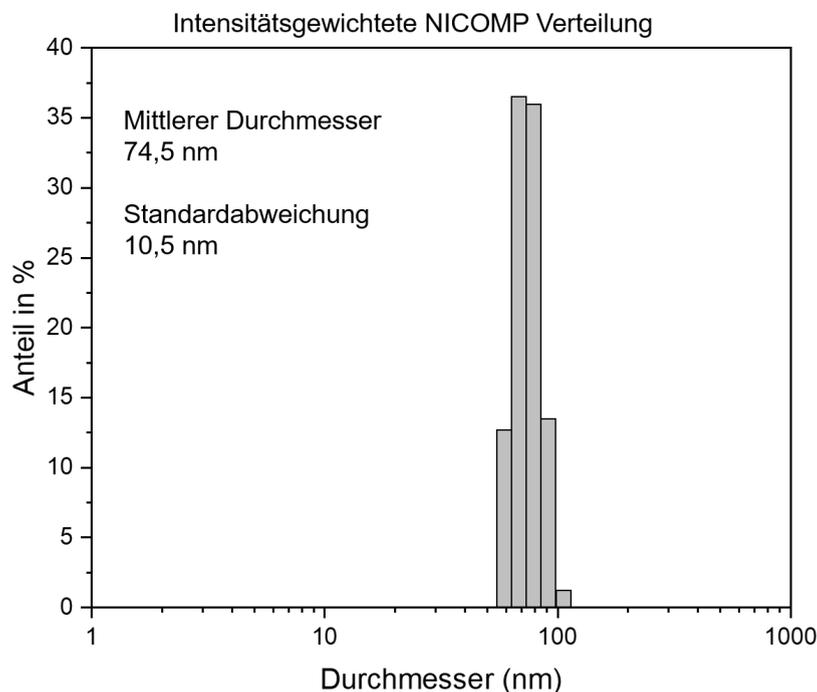


Abbildung 3.17: Hydrodynamischer Durchmesser von Siliciumdioxidnanopartikeln welche mittels umgekehrter Mikroemulsionstechnik hergestellt wurden. Es zeigt sich eine sehr schmale Breite der Verteilung ohne größere Agglomerationen und ein mittlerer hydrodynamischer Durchmesser von $74,5 \pm 10,5$ nm.

3.5.2 Synthese der Schale

Im vorherigen Abschnitt wurden zwei Kandidaten für den Kern des Kern-Schale-Nanopartikels vorgestellt. Aufgrund der stärkeren Deposition von Tinte in der Matrix fiel die Wahl des Kernes bei der Entwicklung des Reporting Nanoparticle Tracers Typ B dabei auf die Methode der umgekehrten Mikroemulsion (vergleiche Abschnitt 3.5.1.2). Diese erlaubt eine kontrollierbarere Bildung des inneren Kernes mit einer hohen Signalintensität. Zur Bildung der Schale werden die Nanopartikel der umgekehrten Mikroemulsion direkt nach der Waschung mit Wasser erneut in 6 ml Wasser mittels einer Sonotrode mit hoher Leistung dispergiert. Da sich dabei das Wasser stark erhitzt, wird die Partikelsuspension im Anschluss in einem Ultraschallbad wieder auf Raumtemperatur gekühlt. Im Gegensatz zur Synthese von Reporting Nanoparticle Typ A wird die Mesoporosität der Schale nicht durch Zugabe von CTAB direkt in die Syntheselösung erreicht, sondern durch die Verwendung einer zuvor hergestellte CTAB-Lösung in Wasser. Diese Lösung sollte dabei mindestens 16 Stunden vor ihrer Verwendung hergestellt und ständig gerührt werden.

Zu den 6 ml Partikelsuspension werden 60 ml einer 0.2 molaren CTAB-Lösung (7,3 g pro 100 ml) in einem Rundkolben zugegeben und unter Rühren für 30 Minuten vermischt. Es folgt eine 40-minütige Zentrifugation, nach der der Überstand entsorgt wird. Das Partikelpellet wird in 60 ml Wasser dispergiert, wobei hier jedoch auf die Nutzung einer Sonotrode oder Ultraschallbades verzichtet wird und nur ein mechanische Zerstörung des Pellets durch einen Spatel und die Nutzung eines Vortex-Mischers stattfindet. In einem Rundkolben werden unter Rühren 0,2 ml einer 0.1 molaren Natriumhydroxidlösung als Katalysator beigemischt. Die Zugabe des TEOS erfolgt in drei Schritten, die jeweils 30 Minuten voneinander getrennt sind. Dazu werden jeweils 0.36 ml einer 20 % Lösung von TEOS in Methanol hergestellt und für mindestens fünf Minuten ruhen gelassen, bevor sie der Synthese zugefügt wurden. Die Synthese ist nach 16 Stunden abgeschlossen und die entstandenen Kern-Schale-Nanopartikel können gewaschen werden. Dazu erfolgen zunächst zwei Waschungen mit Methanol in der Zentrifuge, gefolgt von einer Waschung mit Wasser bei pH 3 (mit Salzsäure angesäuert) und einer vierten und letzten Waschung mit Methanol. In Abbildung 3.18 sind Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop der Kerne und der Kern-Schale-Nanopartikel zu sehen.

Entwicklung der Schalen-Synthese

Die grundlegende Idee hinter der Synthese für Reporting Nanoparticle Typ B war die Trennung der Synthese der mesoporösen Schale von der Kernsynthese. Dabei galt es zwei Hauptprobleme zu Überwinden. Zum einen ermöglichen Synthesekonditionen die das Aufwachsen der Siliciumdioxidschale auf einen bestehenden SiO_2 -Kern erlauben, generell auch die Bildung neuer Siliciumdioxidnanopartikel. Da diese neuen Partikel keine eingebettete Referenzfarbe besitzen und somit das Verhältnis *rep/ref* verändern, musste dies vermieden werden. Zum anderen darf es vor und während des Wachstums der Schale nicht zu starken Agglomerationen der Partikel kommen. Agglomeration während der Synthese führt zu einer starken Größendistribution der resultierenden Partikel.

Bei der Entwicklung der Schalen-Synthese stellte sich dabei die Handhabung des Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als entscheidend heraus. Insbesondere die Verwendung einer zuvor präparierten CTAB-Lösungen sowie das Alter und die Handhabung

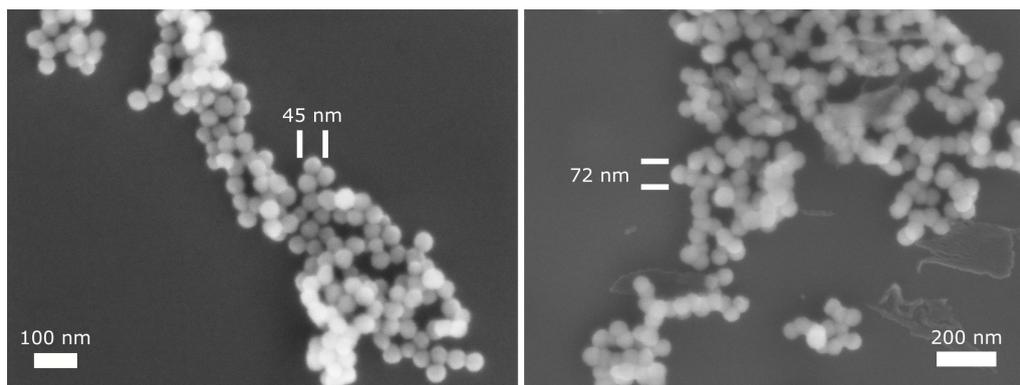


Abbildung 3.18: REM-Aufnahmen (links) des Nanopartikelkerns der Reporting Nanoparticle B und (rechts) der Partikel nach dem Aufwachsen der mesoporösen Schale. Dabei zeigt sich eine mittlere Größe der Kerne von 44 ± 3 nm und nach dem Aufwachsen der Schale eine mittlere Größe von 72 ± 4 nm.

derselben. Die Verwendung einer getrennten CTAB-Lösung basierte dabei auf einer Synthese von Liu et al. [131], die dieses Verfahren erfolgreich nutzen um eine mesoporöse SiO_2 -schale um hydrophobe *upconverting nanoparticles* ($\text{NaYF}_4:\text{Tm}/\text{Yb}/\text{Gd}$) aufzuwachsen. Die CTAB-Lösung wird dabei zuerst in sehr hoher Konzentration hergestellt (Konzentration oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC)) und lange genug gerührt um die zylindrischen *meso-phases* zu bilden. Nach der Zugabe der Nanopartikel setzen die Mizellen sich an deren Oberfläche ab und werden dadurch stabilisiert.

Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich für Siliciumdioxidnanopartikel adaptiert. Dass sich die bereits geformten *meso-phases* an den Oberflächen der Partikel anheften, half dabei die Agglomeration der Partikel während des Schalenwachstums zu minimieren und dass freie Mizellen vor der Synthese abzentrifugiert wurden, verhinderte erfolgreich die Bildung neuer Nanopartikel. Dabei zeigten sich einige Eigenarten dieses Syntheseweges die beachtet werden mussten. Obwohl CTAB-Lösungen in Konzentrationen oberhalb des CMC in der Literatur als stabil gelten [132], zeigten praktische Versuche, dass bereits wenige Tage nach Herstellung der hochkonzentrierten Lösung eine Verklumpung auftrat. Aufgrund der opaken Natur der Lösung wurde dies vor allem bei der Zugabe der Lösung während der Synthese mittels einer Glaspipette festgestellt. Dies lässt sich mit großer Wahrscheinlichkeit auf die sehr hohe verwendete Konzentration zurückführen. Zudem stellte sich in älteren Lösungen eine Art Kristallwachstum in der Lösung ein. Versuche mit älteren Lösungen eine mesoporöse Schale auf die Siliciumdioxidnanopartikel aufzuwachsen waren nicht erfolgreich.

Um den Einfluss der Konzentration der zugegebenen CTAB-Lösung während der Synthese zu untersuchen, wurde dieser variiert. Dabei stellte sich heraus, dass bei Konzentrationen geringer als 0,1 molar (immer noch stark über CMC) minimaler bis keinerlei Wachstum einer Schale auftrat, obwohl die Menge an zugesetztem TEOS die Selbe blieb. Ähnliche Effekte wurden festgestellt, wenn die Partikel-CTAB Mischung nicht, oder nicht ausreichend abzentrifugiert wurde. Der Umgang mit dem Partikel-CTAB-Pellet nach der Zentrifugation stellte sich als ein weiterer entscheidender Punkt in der Synthese der Kern-Schale-Partikel heraus. Wurde zur Dispergierung eine Sonotrode verwendet, so wurde die opake

Suspension durchsichtig, was auf die Zerstörung der zylindrischen *meso-phases* schließen lässt. Beim Versuch auf diese Partikel eine Schale aufzuwachsen, wurde je nach Experiment entweder minimale bis keinerlei Wachstum festgestellt oder es trat ein komplettes Zusammenwachsen der Partikel auf. Dementsprechend wurden die Nanopartikel-Mizellen Mischung nur mechanisch mit einem Spatel und durch einen Vortex dispergiert. Dies minimiert die zugeführte Energie und verhindert so die Zerstörung oder Ablösung der Mizellen.

3.5.3 Funktionalisierung

Die Funktionalisierung des Kern-Schale-Nanopartikels erfolgt ähnlich zum Reporting Nanoparticle Tracer Typ A, wobei einige Schritte optimiert und angepasst wurden.

Die Extraktion der CTAB-Mizellen aus der aufgewachsenen Schale erfolgt durch Dispersion der Partikel in 60 ml Methanol. Es werden 1,24 ml Wasser und 0,62 ml Salzsäure (36,5-38 %) zugegeben. Bei einer Reflux-Reaktion bei 70 °C lösen sich die Mizellen auf und die Partikel können nach 16 Stunden abzentrifugiert werden. Es folgen zwei Waschungen mit Methanol, nach denen die Partikel für mindestens zwei Stunden im Vakuum getrocknet wurden.

Da sich durch experimentelle Beobachtungen ergab, dass eine alleinige Trocknung im Vakuum nicht ausreichend war, werden die Partikel nach dem Wiegen (eine typische Synthese erzeugt zwischen 80 mg und 90 mg Nanopartikel) in einen weiteren Trocknungsschritt für mindestens eine Stunde auf 80 °C im Ofen erhitzt. Es folgt die Zugabe von Safranin O (0,3 mg pro mg Nanopartikel) und eines Rührstabes, bevor die Partikel-Tinten Mischung für ihren dritte Trocknung in einer Handschuhbox für mindestens 4 Stunden offen gelagert werden. Alle Trocknungsschritte haben dabei das Ziel, die Poren der Partikel von Lösungsmitteln zu befreien, da ansonsten die Befüllung mit Safranin O im nächsten Schritt nur unzureichend gelang. Zudem kann so die Menge an Wasser, die über Gefäß, Safranin O und Rührstab zugefügt, wird stark reduziert werden.

Es folgt die Zugabe von trockenem Acetonitril (0,5 ml pro 10 mg Nanopartikel) in der Glovebox. Nach 16 Stunden unter Rühren wird das Reaktionsgefäß aus der Glovebox entfernt und für eine Minute geöffnet um eine geringe Menge Wasser aus der Luft in das Reaktionsgefäß zu lassen. 75 µl n-Octadecyltrimethoxysilan pro 10 mg Nanopartikel wird zugefügt, das Gefäß wurde wieder verschlossen und für 16 Stunden weiter gerührt. Zur Abzentrifugation werden die Nanopartikel unter Nutzung von weiteren 5 ml Acetonitril in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Eine anschließende Waschung mit n-Hexan entfernt das restliche unreaktierte Silan, bevor die Partikel erneut für mindestens 2 Stunden im Vakuum getrocknet werden.

Zum Aufbringen des Paraffins werden die Partikel mittels Ultraschallbad und Vortex in n-Hexan dispergiert (8 ml Hexan pro 10 mg Nanopartikel) und das Paraffin mit dem gewünschten Schmelzpunkt zugegeben (75 mg pro 10 mg Nanopartikel). Es folgen 15 Minuten im Ultraschallbad, 15 Minuten Rühren und eine erneute Zentrifugation. Die Partikel werden im Vakuum für mindestens eine Stunde getrocknet. Nach Waschungen mit Wasser (bis der Überstand nach der Zentrifugation farblos ist) sind die Partikel einsatzbereit. Dabei wird der ersten Waschung 10 mg/ml SDS zugefügt, jeder weiteren Waschung nur SDS wenn die Partikel nicht suspendiert werden können.

3.5.4 Heizexperimente

Die Funktionsweise der Reporting Nanoparticle Tracer Typ B basiert genauso wie bei seinen Vorgängern (Typ 0 und A) darauf, dass die Tinte in den Poren der Schale erst nach dem Erreichen des Schmelzpunktes der Paraffinhülle in das umgebende Wasser entweichen kann. Da die Tinte in diesem Fall nicht mehr auf einen kleinen Raum mit hoher Konzentration beschränkt ist, führt dies zur Steigerung der Fluoreszenzintensität aufgrund einer gesteigerten Photonenabsorption und eines verringerten Quenching- und Filtereffekts.

Um die Funktionalität der Reporting Nanoparticle Tracer Typ B zu überprüfen wurde ein in-situ Heizexperiment durchgeführt, bei dem das Fluoreszenzspektrum der Partikel Typ B mit einer Dotriacontanhülle (SP. 65-70 °C) in Wasser während des Heizens gemessen wurden (siehe Abbildung 3.19). Dabei zeigte sich bereits innerhalb der ersten 20 Minuten ein Anstieg der Safranin O Intensität um das 4,3-fache, gefolgt von einer recht stabilen Intensität für die nächsten 100 Minuten. Dies ist um ein vielfaches schneller als die Reaktion des Reporting Nanoparticle Typ A (Vergleiche Abschnitt 3.4.3) bei dem erst nach 3 Stunden eine stabile Intensität erreicht wurde und lässt sich auf die stäbchenförmige Porenstruktur der Partikel zurückführen. Diese Struktur begünstigt ein schnelleres Entweichen der Tinte aus den Poren.

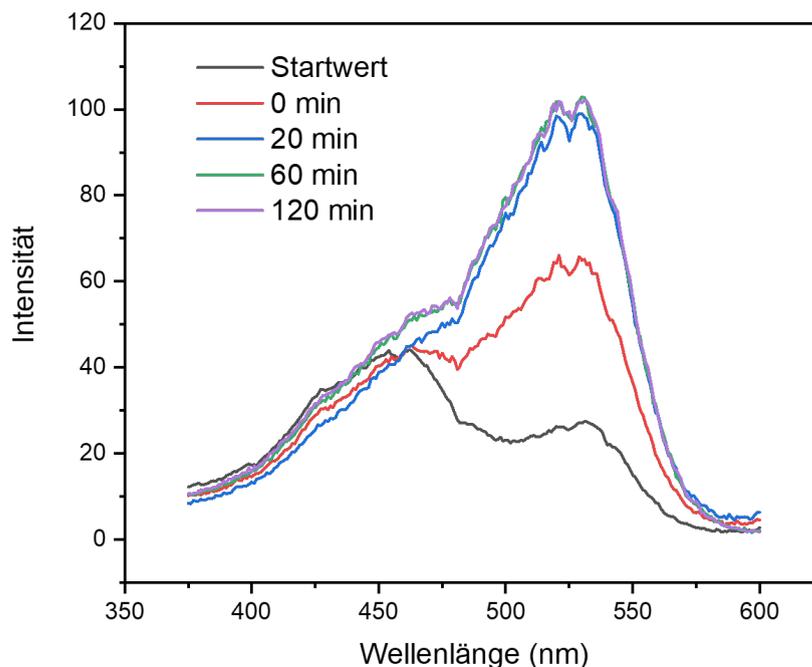


Abbildung 3.19: In-situ Fluoreszenzmessung eines Dotriacontan ummantelten Reporting Nanoparticle Typ B bei 70 °C. 0 min ist dabei als das Erreichen der Zieltemperatur von 70 °C in der Partikelsuspension zu verstehen. Während des Experimentes änderte sich das rep/ref Verhältnis von anfänglichen 0,58 auf 3,54.

Während des Experimentes änderte sich das rep/ref Verhältnis von 0,58 auf 3,54. Während die Synthese von Nanopartikel Typ B kontrollierter abläuft als bei Typ A und eine geringere Größendispersion (und keine Mikrostrukturen) aufweist, geht dieser Umstand mit einer

verringerten Füllkapazität der Poren mit Safranin O durch die kleinere Schale einher. Dies zeigt sich in einer verringerten Steigerung des Reporting-Signals beim Entweichen des Safranin O nach dem Aktivieren der Partikel im Vergleich zu Typ A.

Um die Stabilität der Partikel für längere Zeit zu untersuchen, wurden zwei identische Suspensionen der Partikel Typ B in Wasser hergestellt. Nach einer Aufnahme der Fluoreszenzspektrums lagerte eine der beiden Proben für 7 Tage bei Raumtemperatur, während die andere Probe für 7 Tage bei 75 °C aufbewahrt wurde, bevor erneut die Spektren gemessen wurden. Die zugehörigen Messungen sind in Abbildung 3.20 (a) zu sehen. Ein Aufbewahren bei Raumtemperatur hatte dabei keine Auswirkung auf die Signalintensität, während das Safranin O Signal der beheizten Probe anstieg. In 3.20 (b) ist ein Foto der beiden Proben nach 7 Tagen zu sehen.

Zusätzlich wurde das Verhalten der Partikel in einem Thermalwasser aus Baden-Baden untersucht (siehe Abbildung 3.20 (c)). Nähere Informationen zu diesem Thermalwasser findet sich in Abschnitt 4.5.5. Dabei wurde ebenfalls über 7 Tage die Entwicklung der Spektren untersucht und es zeigte sich ein vergleichbares Ergebnis zu den Partikeln in reinem Wasser. Das Spektrum bei Raumtemperatur veränderte sich kaum, während das Safranin O-Signal der beheizten Probe anstieg.

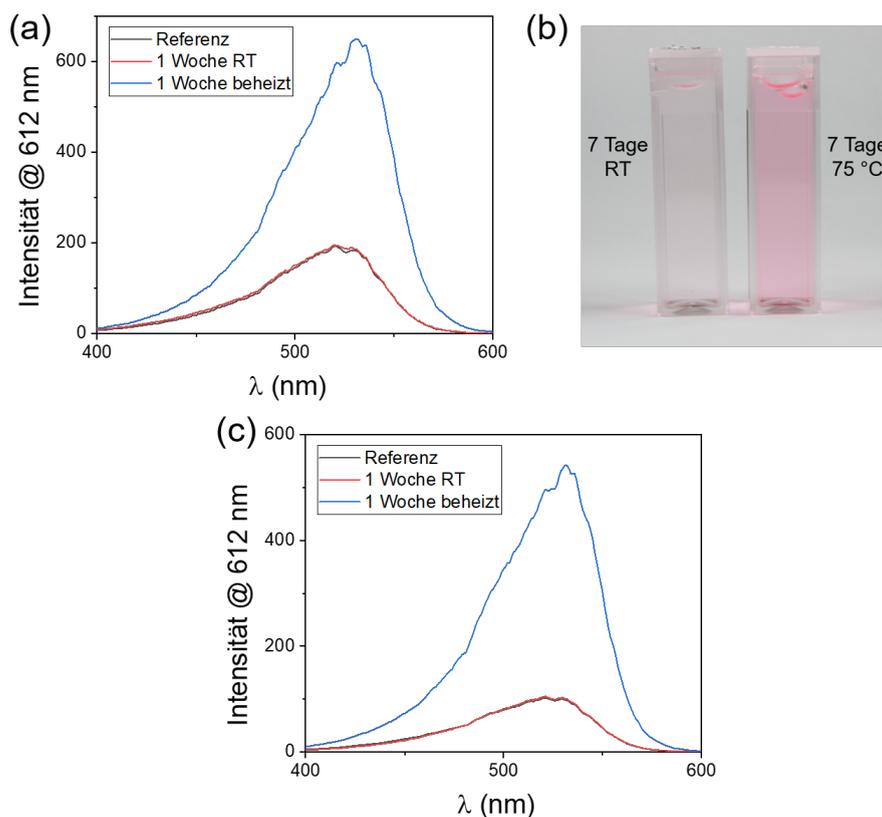


Abbildung 3.20: Test der Reporting Nanoparticle Tracer Typ B über 7 Tage. Dazu wurden identische Proben für 7 Tage bei Raumtemperatur und bei 70 °C gelagert und nachfolgend die Fluoreszenzspektren gemessen. In (a) wurde dafür reines Wasser zum dispergieren verwendet. In (b) ist ein Foto der Proben nach 7 Tagen zu sehen. In (c) wurde der Test mit Thermalwasser aus Baden-Baden durchgeführt. Sowohl (a) als auch (c) zeigen eine gute Stabilität des Signals bei Raumtemperatur und einen starken Anstieg bei 70 °C.

3.5.5 Hydrodynamischer Radius und Zeta-Potential

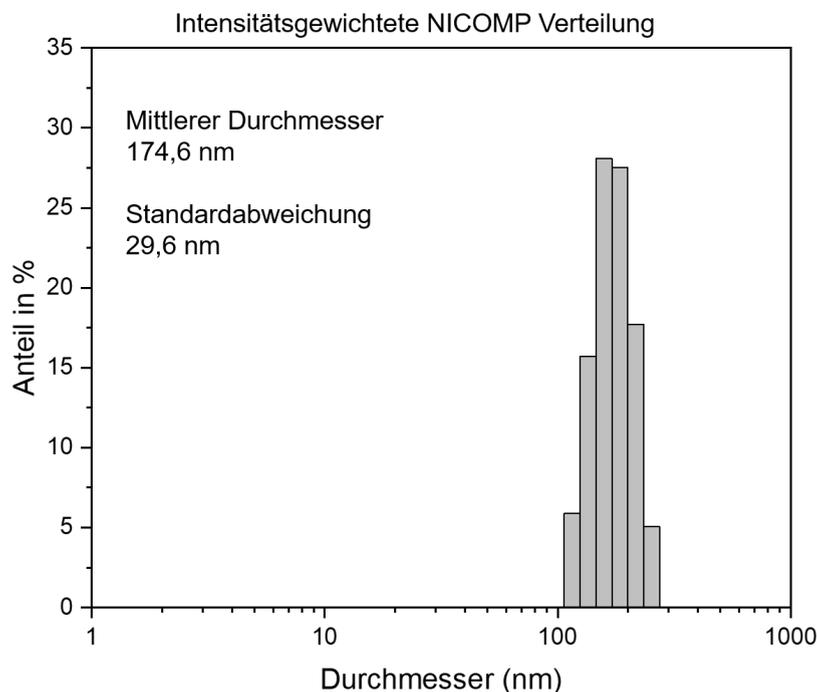


Abbildung 3.21: Hydrodynamischer Durchmesser von Reporting Nanoparticle Typ B mittels DLS. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser wurde auf $174,6 \pm 29,6$ nm bestimmt. Es zeigten sich keine größeren Agglomerationen oder mikroskopische Strukturen.

Während die Synthese des Reporting Nanoparticle Tracers Typ B komplizierter ist als die seines Vorgängers Typ A, zeigt sich bei Messung des hydrodynamischen Durchmessers der Vorteil einer getrennten Synthese des Kerns und der Schale. So weisen Messungen des hydrodynamischen Durchmessers keine Anzeichen auf starke Agglomerationen oder mikroskopische Strukturen auf (vergleiche Abbildung 3.21). Der mittlere hydrodynamische Durchmesser wurde auf 174,6 nm mit einer Standardabweichung von 29,6 nm bestimmt. Eine Messung des Zeta-Potentials mittels eines Zetasizers ergab $-37,2 \pm 2,3$ mV.

Zudem konnte mit diesem Ansatz die Signalintensität der Tracer um das 8,22-fache gesteigert werden (siehe Konzentrationskurven Appendix Abbildung 6.7 und 6.10). Dies führt zu einer Verringerung der benötigten Menge an Tracer und damit auch eine Verringerung des Zeitaufwandes sowie der Kosten während der Synthese.

4. Durchflusseperimente

4.1 Das Durchflusstestsystem

Zur genaueren Untersuchung der entwickelten Nanopartikeltracer wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Durchflusstestsystem konzipiert und gebaut. Damit sollte die Möglichkeit geschaffen werden, die Funktionsweise der Tracerpartikel in einer einfachen simulierten Umgebung eines geothermischen Reservoirs zu testen. Zudem kann so das Durchflussverhalten bereits entwickelten Nanopartikeltracer erfasst und quantifiziert werden und liefert so eine Grundlage für den Vergleich mit zukünftigen Weiterentwicklungen. Die Anforderungen an das System bestanden dabei aus einem konstanten, einstellbaren Durchfluss einer Flüssigphase durch ein poröses Medium und die Möglichkeit der Injektion von Zusatzstoffen und Tracern vor dem porösen Medium. Nach dem Durchströmen des Mediums soll dann die zeitliche Intensitätsverteilung der injizierten Tracer mittels einer zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung (Durchflussfluoreszenzspektrometer) gemessen werden können. Damit können die Interaktionen von Tracern und porösem Medium in Abhängigkeit der Flüssigphase und Zusatzstoffen genau quanti- und qualifiziert werden. Das System lehnt sich dabei an die DIN-Norm 18130-1 für die Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes an.

Eine Computermodellierung des konzipierten und gebauten Durchflusssystems findet sich in Abbildung 4.1. Eine Kombination aus einem Spülkastenventil (1), einem Vorratsbehälter (2), einer Pumpe (3) und einer Glassäule (4) mit Überlauf gewährleistet einen konstanten Durchfluss. Das Spülkastenventil hält mittels Anschluss an eine Leitung mit vollentsalztem Wasser den Wasserstand im Vorratsbehälter konstant. Die Pumpe liefert Wasser an die Glassäule mit ihrem Überlaufstutzen. Da die Pumpleistung größer ist als der Wasserablauf in das Testsystem, wird der Wasserstand in der Säule genau auf Niveau des Überlaufstutzens gehalten. Durch die Höhenverstellung der Säule kann der hydrodynamische Gradient und dementsprechend der Druck auf das System reguliert werden. Eine Spritzenpumpe (5) ermöglicht eine dosierte Zugabe von Additiven oder Partikel über Zeit und über ein Septum (6) können Tracer mit einer Spritze in das System injiziert werden. Das poröse Medium befindet sich in einem verzinkten Stahlrohr (7). Um zu verhindern, dass Wasser und Tracer am inneren Rand des Stahlrohres mit minimalem Kontakt zum Medium vorbeiströmen, wurden die Innenseiten des Rohres mit Epoxidharz und Medium behandelt (siehe Appendix Abbildung 6.2). Um ein vollständiges und gleichmäßiges Durchströmen zu gewährleisten, wurde zudem ein sternförmiges Zu- und Ablaufstück gefertigt (Abbildung

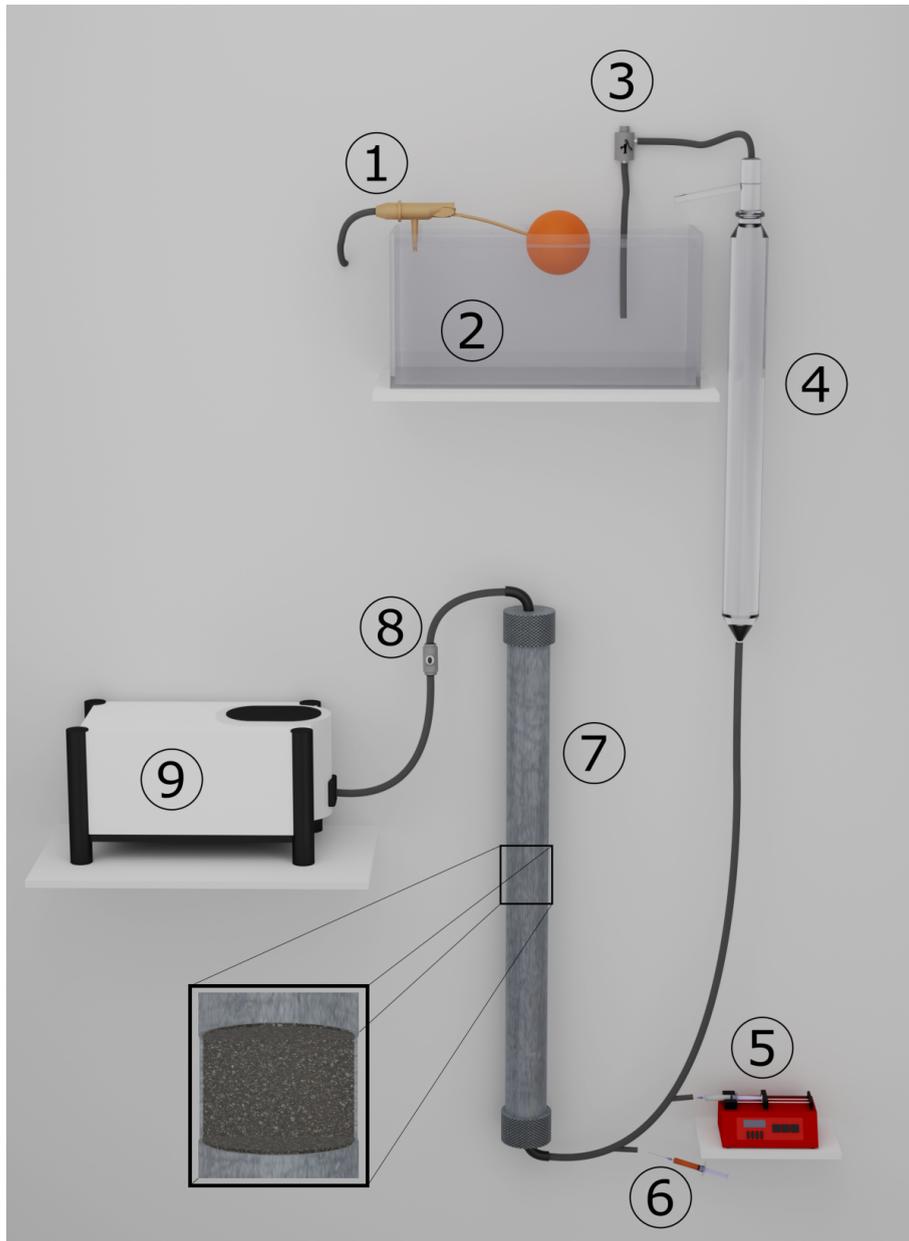


Abbildung 4.1: Das genutzte Durchflusssystem erlaubt den Durchfluss einer Flüssigphase durch ein poröses Medium mit konstantem hydrodynamischen Gradienten. Es besteht aus einem Spülkastenventil (1), einem Vorratsbehälters (2), einer Pumpe (3), einer Glassäule mit Überlauf (4), einer Spritzenpumpe (5), einem Septum (6), einem verzinkten Stahlrohres mit porösem Material (7), einem Ventil (8) und einem Fluoreszenzspektrometer mit modifiziertem Küvettenhalter (9).

4.2). Ein Durchflussventil (8) ermöglicht eine weitere Einstellung der Durchflussgeschwindigkeit, bevor in einem Fluoreszenzspektrometer (9) die Fluoreszenzanalyse erfolgt. Zur Messung wurde dazu ein Standard Küvettenhalter modifiziert (durchbohrt), um die Messung an einer Durchflussküvette zu ermöglichen. Die Verbindungsschläuche bestehen aus Silicon und vor der Durchflussküvette aus Tygon.



Abbildung 4.2: Die Zu- und Ablaufstücke in das poröse Medium bestehen aus Aluminium und Sinterglas und ermöglichen einen möglichst homogenen Durchfluss des porösen Mediums, während sie gleichzeitig *deadzones* minimieren.

Ist ein anderes flüssiges Medium als vollentsalztes Wasser erwünscht, so kann das Spülkastenventil (1) entfernt und der Vorrattank manuell mit zum Beispiel Thermalquellenwasser befüllt werden. Durch das Auswechseln des Stahlrohres kann in kürzester Zeit ein Wechsel des genutzten porösen Mediums vollzogen werden. Der Zu- und Ablauf in das Rohr mit dem porösen Medium findet über sternförmige Adapter mit Sinterglasplatten statt. Diese wurden konzipiert um eine gleichmäßige Durchströmung des Mediums zu gewährleisten und eine möglichst geringe Menge an Sackgassen (engl. *deadzones*) und Verwirbelungen zu erreichen. Die Sinterglasplatten sorgen dabei nicht nur für eine gleichmäßige Durchströmung, sondern halten auch das poröse Medium innerhalb des Rohres zurück. Bei den Sinterglasplatten handelt es sich dabei um gesintertes Borosilikatglas von ROBU Chemical Composition mit einer Porengröße von 160-250 μm . Als poröses Medium dienen gesiebte Quarzsande (Mittel- und Grobsand) mit homogener Korngröße, welche neben Quarz auch Feldspat und kleinere Mengen anderer Minerale enthalten. Eine genauere Analyse der verwendeten Sande findet sich im Abschnitt 4.2.

Bei der Befüllung der zuvor bereits mit Sand beschichteten Stahlrohre wird dabei auf eine gute Verdichtung geachtet. Dazu dient ein dreiteiliger Verdichtungsprozess. Beim lagenweise Befüllen mit Sand wird jede Schicht durch Stampfen und Klopfen mechanisch komprimiert. Es erfolgt ein Durchströmen der Säule mit vollentsalztem Wasser für min-

destens eine Stunde, bevor die Sandsäule mittels trockenem Stickstoff getrocknet wird. Es folgt eine erneute mechanische Komprimierung durch Klopfen. Dieses Vorgehen sorgt für eine möglichst homogene Verteilung und hohe Korndichte des Mediums und verhindert die Bildung von multiplen dominanten Strömungskanälen. Wird dieser Schritt nur unzureichend vorgenommen, kommt es zum Auftreten von multiplen sich überlagernden Durchbruchkurven der Tracer während eines Experimentes (siehe Appendix Abbildung 6.4).

Der Durchmesser der Sandsäulen (Innendurchmesser Stahlrohr) beträgt dabei 5,3 cm. Für die Länge der Säulen wurde für Grobsand 100 cm gewählt, für mittelkörnigen Sand eine Länge von 50 cm. Die Nutzporosität innerhalb der Matrix lässt sich mittels Vergleich zu empirischen Daten ermitteln (siehe Abbildung 4.3). So ergibt sich die Nutzporosität Φ_N für gut klassierte Medien wie sie hier vorliegen bei einer Korngröße von 1 mm (Grobsand) zu 0,27 und bei einer Korngröße von 0,5 mm (mittelkörniger Sand) zu 0,28.

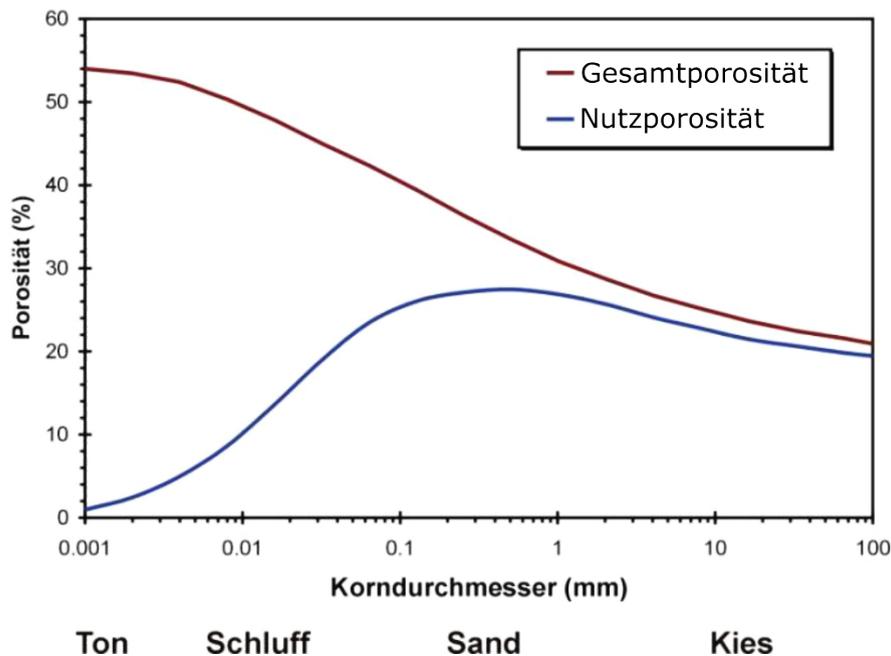


Abbildung 4.3: Korngröße und Nutzporosität gut klassierter Sedimente. Entnommen und modifiziert aus [87].

Bei einem hydrodynamischen Gradienten (Wassersäule über Rohrausgang) von 0,87 m lieferte die Säule mit Grobsand einen Durchfluss Q von $4 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$. Nach dem Darcy-Gesetz [133] lässt sich so der Durchlässigkeitsbeiwert der Sandsäule (vergleiche Abschnitt 2.1.2.1) berechnen mit:

$$k_f = \frac{Q \cdot l}{A \cdot \Delta h} = 2,08 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}. \quad (4.1)$$

Dies entspricht einer Permeabilität $K = 2,12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ und liegt im Bereich der für Grobsand zu erwarten ist ($k_f \approx 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$). Ebenfalls lässt sich die erwartete Abstandsgeschwindigkeit in der Matrix nach Darcy mit einer Nutzporosität Φ_N von 0,27 berechnen zu:

$$v_a = \frac{Q}{A} \cdot \frac{1}{\Phi_n} = 6,72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}. \quad (4.2)$$

Bei der Sandsäule mit Mittelsand wurde bei einem hydrodynamischen Gradienten von 1 m ein Durchfluss Q von $1,95 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ gemessen. Damit ergibt sich ein Durchlässigkeitsbeiwert k_f von $4,53 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ (Literaturwert für mittelkörnigen Sand $k_f \approx 10^{-4}$ bis $10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$), was einer Permeabilität von $K = 4,62 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$ entspricht und eine Abstandsgeschwindigkeit v_a von $3,16 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$.

Ebenfalls lässt sich die Reynolds-Zahl des durchflossenen porösen Systems berechnen. In der Literatur [134] wird für Reynolds-Zahlen in porösen Medien $\lesssim 1$ von laminarer Strömung ausgegangen, mit einer Übergangsregion von 3 – 7 zum turbulenten Regime. Allerdings zeigten Experimente dass auch bei Reynolds-Zahlen bis 10 laminare Strömungen vorherrschen (vor allem in Grundwasserleitern). Die Reynolds-Zahl lässt sich berechnen mit:

$$Re = \frac{Q \cdot d}{A \cdot \nu}. \quad (4.3)$$

Dabei ist Re die Reynolds-Zahl, Q der Durchfluss und ν die temperaturabhängige kinematische Viskosität des Fluids (hier Wasser). Für d wird im Allgemeinen d_{30} verwendet, was der Größe entspricht, bei dem 30 % der Körner des porösen Mediums durch ein Sieb mit dieser Maschenweite passen. Für den Grobsand ergibt sich so eine Reynolds-Zahl von 2,17 und für den mittelkörnigen Sand 0,44. Dies bedeutet, dass bei Verwendung beider Sande von einer laminaren Strömung ausgegangen werden kann.

Bei diesen Berechnungen werden jedoch einige Faktoren vernachlässigt. So verringert sich der effektive Querschnitt der Säule durch das Beschichten mit Epoxidharz und Sand. Ebenfalls vernachlässigt wird der Zu- und Ablauf der Säule durch Schläuche sowie der Durchlauf durch das Spektrometer, welche ebenfalls die Durchflussrate reduzieren. Zudem wurde festgestellt, dass sich die Durchflussrate Q mit der Zeit reduzierte. Ein Auswechseln der Sinterglasplatten veränderte die Durchflussrate dabei nicht, was den Schluss zulässt, dass sich die Nutzporosität innerhalb des Sandes über die Zeit verringerte. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist, dass die im Laufe der Zeit injizierten Partikel die Porenräume verengten oder sogar verschlossen (Siebeffekt). Ebenfalls ist eine zusätzliche Verdichtung der Matrix über die Zeit, ein biologischer Bewuchs oder eine Ablagerung von Verunreinigungen im zugeführten Wasser möglich. Deshalb wurde das Medium ausgewechselt, sobald die Durchflussrate Q unter $3,5 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ fiel.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Durchflusseexperimente mit fluoreszierenden Tinten und Nanopartikeln durchgeführt und die Durchbruchkurven nach dem Durchfluss durch die Sandsäule gemessen und analysiert. Bestimmbar bei solchen Durchbruchkurven ist dabei die minimale Fließzeit t_{Erst} und die Peak-Fließzeit t_{Peak} der Tracer, womit sich dann die maximale Abstandsgeschwindigkeit v_{max} und die Peak-Geschwindigkeit v_{Peak} berechnen lassen. Mittels Konzentrationskurven zur Kalibrierung kann der absolute Rückerhalt über

die Zeit berechnet werden. Des Weiteren wurden die Durchbruchkurven mittels Computersimulationen analysiert. Dafür diente das Programm STANMOD unter Verwendung des CXTFit-Modus. Dieses basiert auf der *convection-dispersion equation* (CDE) [135]

$$R \frac{\partial c_r}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_r}{\partial x} - \mu c_r + \gamma(x), \quad (4.4)$$

wobei D dabei der Dispersionskoeffizient ($L^2 T^{-1}$) ist, c_r die *resident concentration*, v die Abstandsgeschwindigkeit, μ der Zerfallskoeffizient, γ der Produktionskoeffizient und R der Retardationsfaktor welcher durch

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (4.5)$$

gegeben ist. ρ_b ist hierbei die Dichte des porösen Mediums, K_d der Verteilungskoeffizient für lineare Adsorption und θ der volumetrische Wassergehalt ist. Der Retardationsfaktor beschreibt dabei die Verlangsamung des transportierten Stoffes im Bezug auf die sich bewegende Flüssigphase durch Sorptionsprozesse.

Eine inverse Lösung des Problems liefert das Programm durch eine Anpassung der Modelparameter an die gemessenen Daten der Durchflusseexperimente mit gegebenen Grenzbedingungen geliefert (*least-squares analysis*). Dies erlaubt die Abschätzung des Dispersionskoeffizienten und Retardationsfaktors der Durchbruchkurve (vergleiche Abschnitt 2.1.2.3). Die Abstandsgeschwindigkeit wurde mittels Darcy-Gesetz für die gemessenen Durchflussraten berechnet.

4.2 Sandanalyse

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei verschiedene Quarzsande (mittelkörniger Sand und Grobsand) für die Durchflusseexperimente verwendet. Bei dem mittelkörnigen Sand handelt es sich um eine Spende von Dr. Hagen Steger vom Institut für Angewandte Geowissenschaften (AGW) des KIT. Eine von ihm zur Verfügung gestellte Siebkurve des Sandes findet sich im Appendix Abbildung 6.3. Es zeigt sich ein Anteil von 6% von Körnern mit einem Durchmesser kleiner 0,2 mm (Feinsand) und ein $d_{30} = 0,35$ mm, $d_{50} = 0,50$ mm, $d_{90} = 0,80$ mm. Der Sand hat eine Korndichte von $2,63 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Bei dem verwendeten Grobsand handelt es sich um DORSILIT Nr. 5 der Quarzsande GmbH, welche im Anschluss auf die gewünschte Korngröße von 1,0 – 1,6 mm gesiebt wurden.

Um detaillierte Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Quarzsande zu erhalten, wurden sie mittels Lichtmikroskop und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) genauer untersucht. Aufnahmen mittels eines Digitallichtmikroskops (Keyence - VHX-1000) von Körnern des Grobsandes finden sich in Abbildung 4.4. In Abb. 4.4 a und b sind zwei Feldspate zu sehen, wobei es sich bei a wahrscheinlich um Plagioklas und bei b um einen Kalifeldspat handelt. Feldspate haben die allgemeine chemische Zusammensetzung $(\text{Ba,Ca,Na,K,NH}_4)(\text{Al,B,Si})_4\text{O}_8$ und gehören zur Familie der Silikat-Minerale. Abbildung

4.4 c zeigt ein Korn eines Quarzes mit seiner typisch durchsichtig, gräulichen Färbung. Zudem finden sich Körner (siehe Abb. 4.4 d) die am ehesten als zusammengeschmolzen oder schlackeartig beschrieben werden können. Da es sich dabei um Verunreinigungen seitens des Herstellers oder dem Sieben handeln kann, ist eine Bestimmung schwierig.

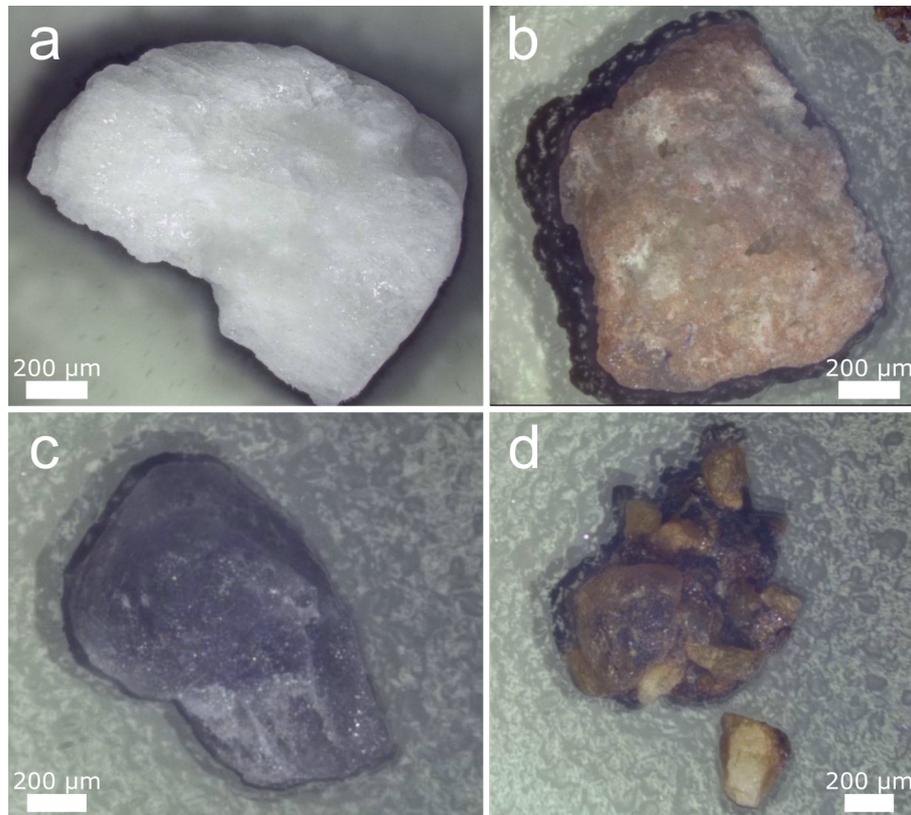


Abbildung 4.4: Lichtmikroskopaufnahmen des verwendeten Grobsandes. Es finden sich Feldspate (a und b), Quarz (c) und Körner welche am ehesten mit zusammengeschmolzen (d) bezeichnet werden können. Die Körner haben einen Durchmesser zwischen 1,0 – 1,6 mm.

Für eine genauere Analyse wurden Körner des Grobsandes in Zusammenarbeit mit Dr. Roland Gröger vom Institut für Angewandte Physik des KIT mittels EDX untersucht. Die Aufnahme (Abbildung 4.5 links) eines bereits zuvor als Quarz identifizierten Kornes zeigt die erwartete Zusammensetzung aus Sauerstoff und Silicium, wobei der Sauerstoffgehalt etwas überschätzt wird (O: 77,51 %; Si: 22,49 %). Die Analyse eines zuvor nicht identifizierbaren Kornes (Abbildung 4.5 rechts) ergibt eine atomare Zusammensetzung von:

Element	O	Al	Si	Ca	Fe
Atom %	78,24	2,21	7,54	2,16	9,85

Diese Zusammensetzung grenzt die Bestimmung jedoch nur bedingt ein, da sie neben Almandin, Olivingruppe und Chloritgruppe (Schichtsilikat) auch zu vielen weiteren Gruppen passt. Gehören sie zur Gruppe der Schichtsilikate, zu denen auch Tonminerale gehören, wäre dies von Bedeutung, da diese bekannt für ihre Sorption und Retention von Tracern bei Durchflusseexperimenten sind (zum Beispiel [136]).

Um einen Überblick über die chemische Zusammensetzung der Quarzsande zu erhalten,

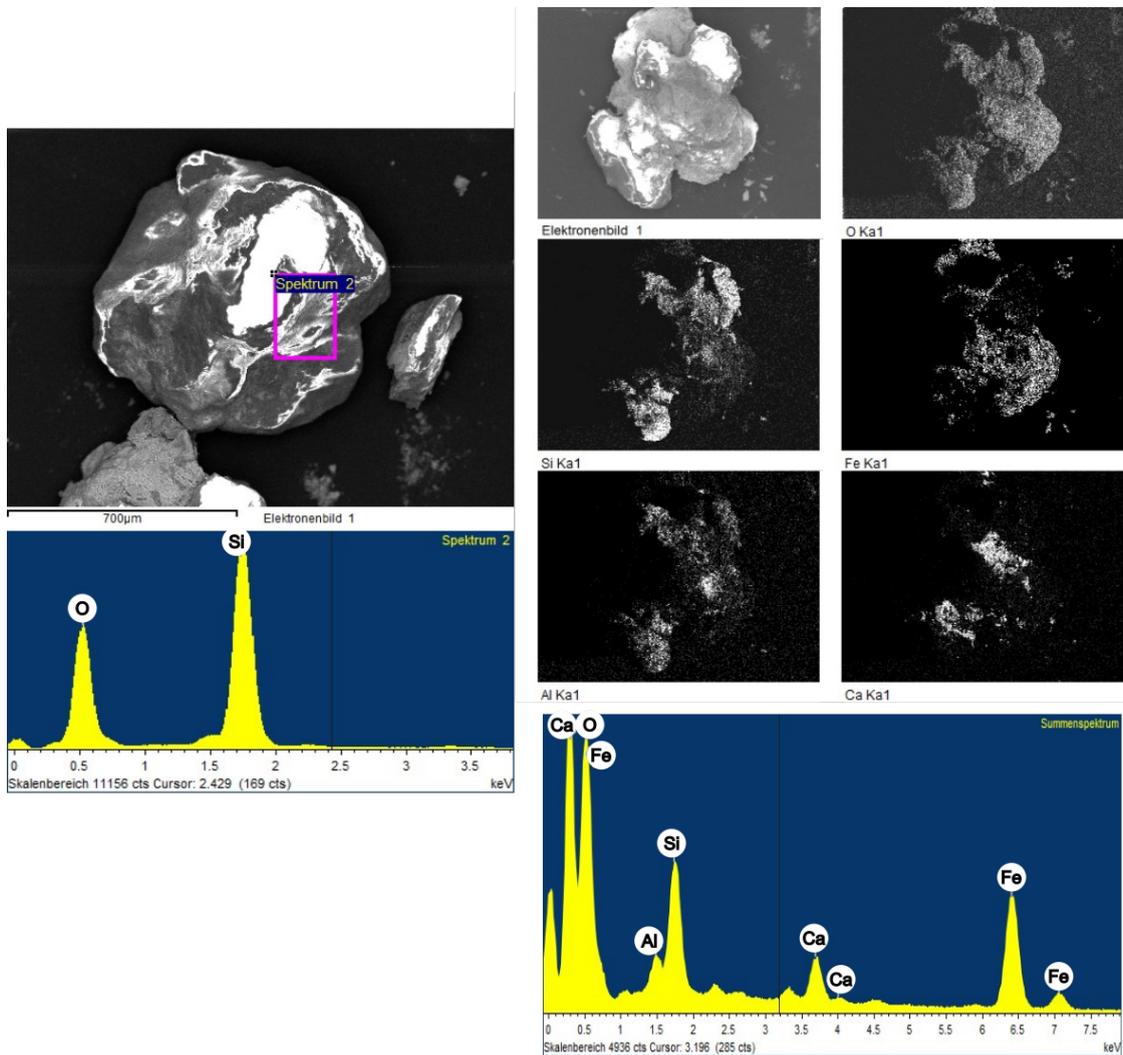


Abbildung 4.5: EDX-Analyse zweier Körner des verwendeten Quarzsandes. Links handelt es sich um einen Quarz mit dem entsprechend hohen Anteil an Sauerstoff (77,51 %) und Silicium (22,49 %). Rechts treten neben Silicium (7,54 %) und Sauerstoff (78,24 %) auch noch Aluminium (2,21 %), Kalzium (2,16 %) und ein hoher Anteil Eisen (9,85 %) auf.

wurde zudem durch Dr. Elisabeth Eiche vom Institut für Angewandte Geowissenschaften eine Schmelztablette der Sande angefertigt und diese mit EDX untersucht. Die Ergebnisse dieser Analyse findet sich in Tabelle 4.1. Dabei zeigte sich für beide Sande (Grobsand (GS) und mittelkörniger Sand (MS)) ein sehr hoher SiO_2 Anteil von fast 99 % (Feldspate besitzen ebenfalls einen hohen SiO_2 -Anteil). Eine Analyse der Spurenelemente ergab vor allem ein Vorkommen von Barium (GS: $129 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$, MS: $92 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$), Blei (GS: $34 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$, MS: $23 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$) und Zirconium (GS: $34 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$, MS: $34 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$).

Tabelle 4.1: Sandanalyse der verwendeten Quarzsande aus den Schmelztabletten

	Na_2O Gew %	MgO Gew %	Al_2O_3 Gew %	SiO_2 Gew %	P_2O_5 Gew %	K_2O Gew %	TiO_2 Gew, %	Fe_2O_3 Gew %
Mittelkörnig	0,36	0,35	0,45	98,92	0	0,13	0	0,09
Grobkörnig	0,46	0,34	0,49	98,62	0,03	0,20	0,01	0,13

4.3 Additive

In der Geothermie ist es üblich, Additive dem Wasser beizumischen um so *scaling* und Korrosion zu minimieren. Der hier verwendete Durchflusstest ermöglicht dies ebenfalls über die Injektion mittels einer Spritzenpumpe vor dem Durchfluss. Während der Experimente wurde diese hauptsächlich für die Injektion von Natriumlaurylsulfat (engl. *Sodium dodecyl sulfate* (SDS)) verwendet. SDS findet Verwendung in der Stabilisierung der in Kapitel 3 vorgestellten hydrophoben Reporting Nanoparticle Tracer in Wasser. Um sicherzustellen, dass in darauffolgenden Experimenten nur die neu injizierten Partikel einen Beitrag leisten, wurde die Versuchssäule zwischen Experimenten mit Wasser und SDS-Injektionen unter Verwendung der Spritzenpumpe gewaschen.

Die kontinuierliche Injektion mittels Spritzenpumpe kann durch die Injektion eines detektierbaren Tracers auch gemessen und dargestellt werden. Ein solches Experiment ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Dabei wurden 1 ml einer 0,5 mg/ml Suspension von Nanopartikel der umgekehrten Mikroemulsionstechnik (vgl. Abschnitt 3.5.1.2) bei verschiedenen Injektionsgeschwindigkeiten (0,5 ml/min; 0,2 ml/min; 0,1 ml/min) injiziert. Dabei zeigen sich bei Injektionen über längere Zeit die erwarteten Plateaus an ankommenden Tracern. Die periodische Schwankung, die sich dabei ebenfalls einstellt, ist auf eine leichte Unwucht in der Antriebsstange der Spritzenpumpe zurückzuführen.

Zudem wurde nach Alternativen für das anionische Tensid SDS zur Stabilisierung der Reporting Nanoparticle in Wasser gesucht. Die Wahl des Tensids spielt in der Interaktion der Partikel mit der umgebenden Matrix beim Durchfluss eine wichtige Rolle, da sie Einfluss auf die elektrostatischen Wechselwirkungen und damit auf die Retention der Partikel hat. Abhängig vom durchflossenen porösen Medium können so unterschiedliche Additive einen positiven Einfluss auf das Fließverhalten aufweisen. Die Additive können dabei entweder dem Fluid beigemischt und so in das poröse Medium eingebracht, oder vor der Injektion an die Partikel adsorbiert werden.

Dazu wurde das kationische Tensid CTAB getestet, welches in der Synthese der Partikel das Templat für die mesoporöse Hülle bildet. Während durch Zusatz von CTAB die Parti-

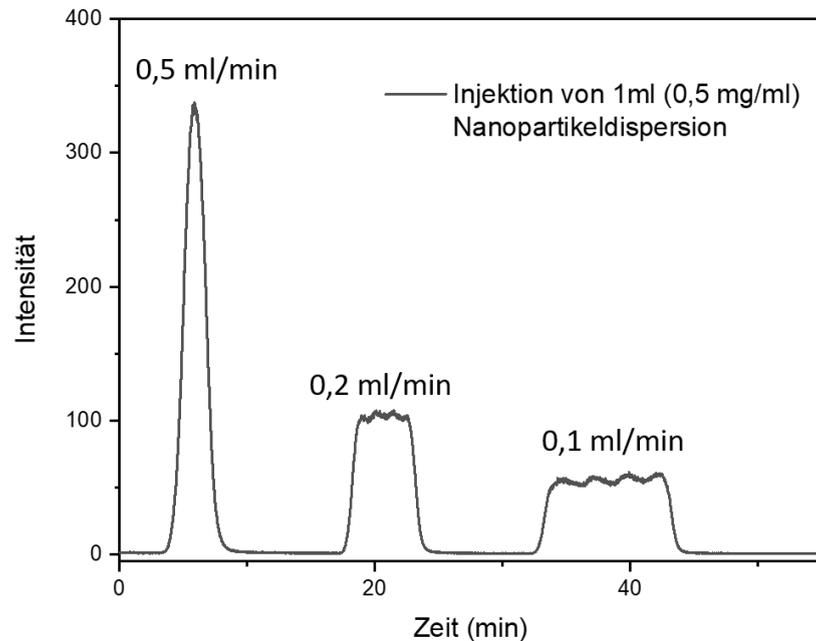


Abbildung 4.6: Injektion einer 1 ml Mikroemulsion-Nanopartikel Suspension mit der Spritzenpumpe bei verschiedenen Injektionsgeschwindigkeiten

kelsuspensionen stabilisiert werden können, zerstörte dieses gleichzeitig auch die Paraffinhülle und wurde deshalb ausgeschlossen. Als weitere Kandidaten wurden zwitterionische Tenside getestet. Dabei handelte es sich um 1-(3-Sulfopropyl)pyridinium Betain (Zwitterion 1) und 3-(N,N-Dimethyltetradecylammonio)-propansulfonat (Zwitterion 2). Beide zwitterionischen Tenside stabilisierten erfolgreich die Partikelsuspension, wobei sich besonders Zwitterion 2 als aussichtsreicher Kandidat erwies. Zwitterionische Tenside bieten den Vor-/Nachteil eines Abschwächens der elektrostatischen Kräfte die auf die Partikel beim Durchfluss durch ein poröses Medium wirken. Dies könnte in Zukunft für die Nutzung der Reporting Nanoparticle Tracer eine entscheidende Rolle beim Einsatz in realen Sedimentschichten mit schwankenden Zeta-Potentialen spielen, denn neben den Gesteins- und Sedimentschichten welche meist ein negatives Zeta-Potential ausweisen, existieren zum Beispiel auch Tonminerale die ein positives Zeta-Potential besitzen.

Zudem wurde der Zusatz zweier aus der Vielzahl in der Geothermie verwendeten Additiven getestet. Dabei handelte es sich um die beiden Inhibitoren DTPMP [137] und dem Chelatbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) [138]. Diese zeigten keinen negativen Effekt auf die Paraffinhülle der Partikel und der Funktionsweise der Reporting Nanoparticle Tracer, waren dabei jedoch unzureichend um die Partikelsuspension in Abwesenheit von SDS oder Zwitterionen zu stabilisieren.

4.4 Sorptionsexperimente

Die Sorption von fluoreszierenden Tinten wird in Abwesenheit von extremen pH-Werten von elektrostatischen Interaktionen dominiert und ist stark abhängig von der Art und Anzahl der funktionellen Gruppen der Tinten [139]. Um das Sorptionsverhalten der entwickelten Reporting Nanopartikel Typ B und ausgewählter fluoreszierenden Tinten mit

dem verwendeten Grobsand zu untersuchen, wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Jonathan Berson (APH-KIT) eine Reihe von Sorptionsexperimenten durchgeführt.

Dabei dienten die Experimente die Magal et al. [136] zur Untersuchung der Sorptionseigenschaften von fluoreszierenden Tinten bei hoher Salinität durchgeführt hatten, als Vorbild. Proben des groben Quarzsandes wurden wiederholt mit fließendem Wasser gewaschen um Schwebstoffe herauszulösen und ein vergleichbaren Zustand zum Sand in der Durchflusssäule herzustellen. Proben des getrockneten Sandes mit Lösungen der drei konventionellen molekularen Tracern Uranin, Eosin und Sulforhodamine G, der Tinte Safranin O sowie eine Suspension der Reporting Nanoparticle Typ B wurden hergestellt. Dazu diente vollentsalztes Wasser, welches zuvor für mehrere Stunden mit dem Sand gemischt wurde, um so den Einfluss möglicher pH-Änderungen des Wasser durch den Sand zu minimieren. Die Konzentrationen der Tinten waren $10^{-7} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ für Sulforhodamin G und aufgrund der geringeren Quantenausbeute $10^{-6} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ für Uranin, Eosin und Safranin O und $10^{-5} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ für $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Die Suspension der Reporting Nanoparticle Tracer Typ B besaß eine Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$.

Die Proben wurden in einem 1:1 Verhältnis (7 ml Lösung zu 7 g Sand) in einem 15 ml Polypropylen-Gefäßen hergestellt und für 16 Stunden durch einen Laborschüttler (IKA Rocker 3D; Drehzahl 10 U/s) vermischt. Im Anschluss erfolgte nach einer Zentrifugation um Schwebstoffe zu entfernen ein Vergleich der Fluoreszenzintensität zwischen den Lösungen vor und nach dem Mischen mit Sand und eine Ermittlung des adsorbierten Anteils mittels Konzentrationskurven. Die Suspension der Partikel konnte vor der Messung nicht zentrifugiert werden, da dies neben den Schwebstoffen auch die Partikel entfernt hätte. Die Ergebnisse der Sorptionsexperimente finden sich in Abbildung 4.7.

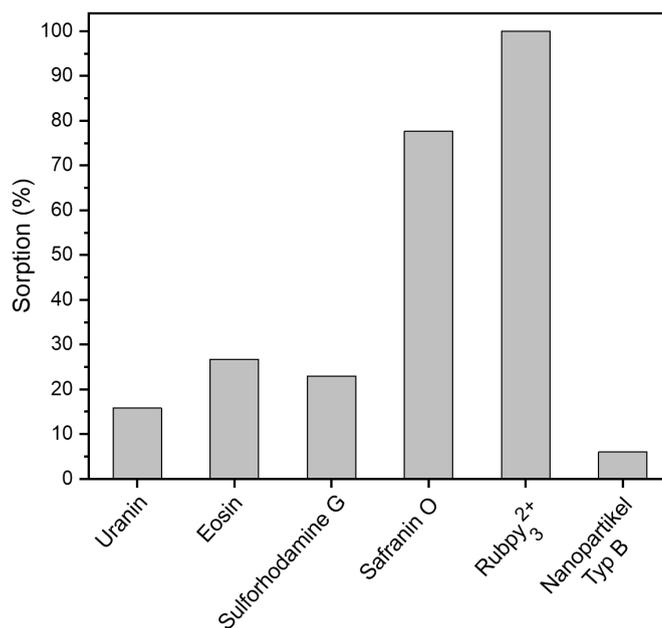


Abbildung 4.7: Sorptionsexperimente mit fluoreszierenden Tinten, Reporting Nanoparticle Tracer Typ B und dem verwendeten Grobsand. Die Nanopartikel weisen dabei die geringste Sorptionsneigung auf.

Die Reporting Nanoparticle Tracern Typ B zeigen mit 6 % Verlust der Konzentration in Lösung die geringste Sorption am Grobsand, Safranin O mit 78 % und $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ mit 99 % die stärksten. Uranin (16 %), Eosin (27 %) und Sulforhodamin G (23 %) befinden sich dazwischen. Da vor allem bei Uranin die Fluoreszenzintensität sehr stark pH-abhängig ist, der Sand nicht vollständig homogen ist und es ebenfalls zur Sorption am Mischgefäß kommen kann, sollten diese Werte nicht als absolut angenommen werden. Zudem zeigt sich bei diesem Experiment nicht, ob die Tinten eine irreversible Deposition erfahren oder wieder desorbieren. Dieser Vorversuch liefert jedoch eine gute Einschätzung was bei Durchflusseperimenten an den Sandsäulen zu erwarten ist und weist zudem auf eine geringe Sorptionsneigung und geringe Sand-Partikel-Interaktion für die Reporting Nanoparticle Tracer Typ B hin.

4.5 Durchflusseperimente mit Grobsand

4.5.1 Molekulare Tracer

Zum Testen des Durchflusssystem und um eine Vergleichsmöglichkeit mit den in dieser Arbeit entwickelten Partikeltracern zu ermöglichen, wurden Injektionen dreier der meistgenutzten konventionellen fluoreszierenden Molekulartracer durchgeführt (vergleiche Abschnitt 2.2.5). Es handelte sich dabei um Uranin (Fluorescein-Natrium), Eosin und Sulforhodamin G. Ebenfalls getestet wurden die beiden fluoreszierenden Tinten Safranin O und $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, da diese Einsatz in den Reporting Nanoparticle Tracern finden. Eine Abbildung der gemessenen Durchbruchkurven durch die Grobsandsäule mit vollentsalztem Wasser findet sich in Abbildung 4.8. Dabei wurde darauf geachtet diese Messungen bei identischen Durchflussraten durchzuführen, um so eine quantitative Analyse und Vergleich der Kurven zu ermöglichen (hier $Q = 4,0 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$). Zudem wurde, um den Einfluss der Schlauchverbindungen zu minimieren, die Zeit von den gemessenen Durchbruchkurven subtrahiert, die das Wasser bei der gegebenen Durchflussrate zum Befüllen der Schlauchverbindung benötigt.

Bei den Injektionen vor dem porösen Medium wurden jeweils 1 ml der Tintenlösungen verwendet. Dazu musste eine Variation der Tintenkonzentration für die jeweilige Tinte vorgenommen werden, da diese aufgrund ihrer unterschiedlichen Fluoreszenzquantenausbeute sowie ihrer unterschiedlichen Retardation innerhalb des porösen Mediums nicht in gleicher Konzentration messbar waren. Bei dieser Versuchsreihe wurden dabei Uranin mit einer Konzentration von $10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, Eosin mit $10^{-2} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ und Sulforhodamin G mit $5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ injiziert. Bei den beiden Tinten $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ und Safranin O wurde die Konzentration bis auf $5 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ erhöht ohne eine messbare Durchbruchkurve zu erhalten. Das Verhalten von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ und Safranin O wird später in diesem Abschnitt noch genauer diskutiert.

Die Durchbruchkurven der drei konventionellen molekularen Tracern Uranin, Eosin und Sulforhodamin G wurden zur Analyse mittels STANMOD modelliert (vgl. Abschnitt 4.1). Dabei zeigte sich diese Methode aufgrund des langen Tailings für Uranin als schwierig (R^2 für Regression zwischen gemessenen und modellierten Daten von 0,92) und als nicht geeignet für Eosin (R^2 von 0,36) und Sulforhodamin G (R^2 von 0,03). Deshalb wurde zur Analyse von Eosin und Sulforhodamin G die sogenannten $C_{Peak} - Methode$ [140] genutzt. Eine genauere Beschreibung dieser Abschätzung findet sich im Appendix. Mit

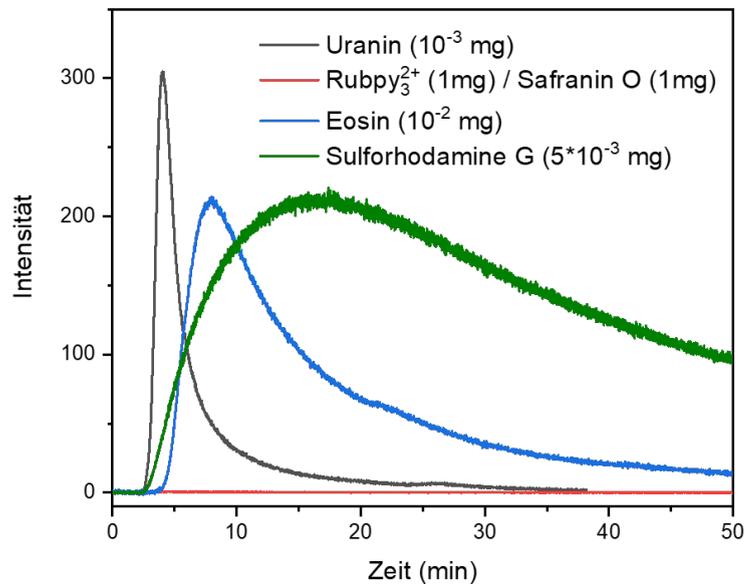


Abbildung 4.8: Durchbruchkurven der fluoreszierenden Tinten Uranin, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, Safranin O, Eosin und Sulforhodamin G mit vollentsalztem Wasser durch die Grobsandsäule. Uranin weist dabei die geringste Dispersion beim Durchfluss durch den Grobsand auf. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ und Safranin O zeigen trotz hoher Konzentration bei der Injektion eine fast vollständig Retardation im Sand. Zur Übersichtlichkeit ist hier nur die Durchbruchskurve von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ stellvertretend für beide Tinten abgebildet.

ihr lässt sich der dimensionslose Dispersionsparameter $\frac{D_L}{v_{\text{Mittel}} \cdot x}$ abschätzen [141] und somit der Dispersionskoeffizient D_L bestimmen (Der Retardationsfaktor R kann mit dieser Methode nicht abgeschätzt werden). Die gemessenen und abgeschätzten Werte der drei Durchbruchkurven finden sich in Tabelle 4.2.

Tabelle 4.2: Gemessene und mittels Computermodellierung und $C_{\text{Peak}}\text{-Methode}$ abgeschätzte Werte zu den Durchbruchkurven von Uranin, Eosin und Sulforhodamin G bei einer Durchflussrate von $4,0 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ durch Grobsand.

	t_{min} (s)	t_{Peak} (s)	v_{max} ($10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$)	v_{Peak} ($10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$)	D_L ($\frac{\text{cm} \cdot \text{cm}}{\text{min}}$)	R
Uranin	154	243	6,49	4,11	89	1,8
Eosin	201	403	4,97	2,48	135	
Sulforhodamin G	156	1200	6,41	0,83	234	

Bei diesen Versuchen zeigt Uranin eine maximale Durchbruchgeschwindigkeit v_{max} von $6,49 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ auf, welche sehr nahe an der theoretisch berechneten Abstandsgeschwindigkeit im System von $6,72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ liegt. Im Gegensatz dazu weisen Eosin und Sulforhodamin G eine deutlich stärkere Retardation auf, welche auch deutlich wird durch den stark erhöhten Dispersionskoeffizient. Was die Ursache für die starke Retention und das Tailing der Tracer ist konnte nicht gänzlich geklärt werden. Vor allem Uranin gilt im Allgemeinen als sehr konservativ und weist in der Literatur sehr geringe Interaktion mit porösen Medien auf. Eine mögliche Erklärung wäre, dass es sich bei den Durchbruchkurven um Überlagerung

mehrerer Durchbrüche mit unterschiedlichen Porengeschwindigkeiten handelt und ein Teil der injizierten Tracer in *deadzones* enden, aus denen die molekularen Tracer erst über die Zeit herausdiffundieren. Ein mit STANMOD modelliertes Beispiel für eine Überlagerung (Aufsummierung) zweier Durchbruchkurven mit unterschiedlichen Porengeschwindigkeiten findet sich in Abbildung 4.9. Dafür wurden die abgeschätzten Parameter für Uranin aus Tabelle 4.2 verwendet und für die Abstandsgeschwindigkeiten $6,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ und $3,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ verwendet. Die Überlagerung weist Ähnlichkeit zur real gemessenen Kurve auf.

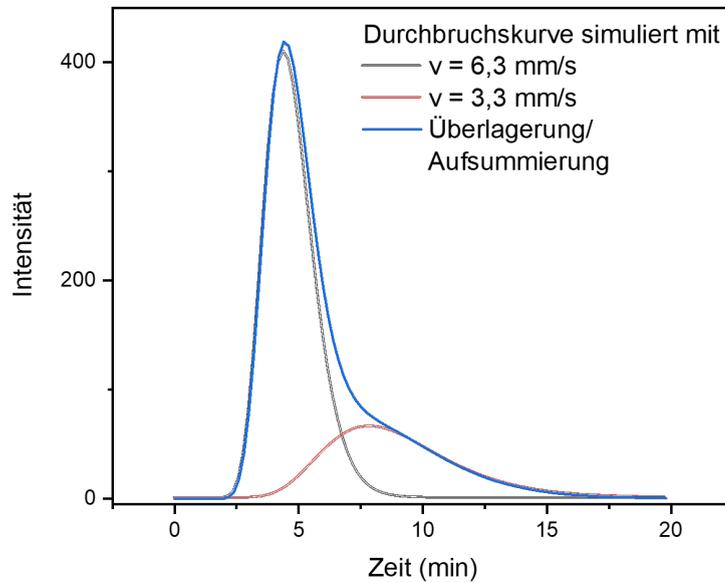


Abbildung 4.9: Modellerte Überlagerung zweier Durchbruchkurven mit einem Dispersionskoeffizient von $89 \text{ cm}^2/\text{min}$, einem Retardationsfaktor von 1,8 und unterschiedlicher Porengeschwindigkeiten.

Für die Durchbruchkurve von Uranin wurde der Rückerhalt der Tinte über die Zeit bestimmt. Dazu wurden Konzentrationskalibrierungskurven (siehe Appendix Abbildungen 6.6) für das Spektrometer erstellt und unter Einberechnung der Fließgeschwindigkeit der Rückerhalt ermittelt (siehe Abbildung 4.10). Aufgrund des Injektionsverfahrens mittels Spritze wird das injizierte Volumen dabei mit einem Fehler von 5% angenommen. Zudem kann die Durchflussrate während des Versuches variieren, was hier nicht berücksichtigt wurde. Für Uranin ergibt sich ein Rückerhalt von $95 \pm 4,8\%$. Aufgrund der hohen pH-Wert-Abhängigkeit der Fluoreszenzemission von Uranin wurden die Konzentrationskalibrierungskurven hierbei mit Wasser durchgeführt, dass bereits die Säule durchströmt hatte. Dabei zeigte sich, dass der pH-Wert vor und nach der Säule von pH-Wert 6,5 auf 7 leicht anstieg. Dies kann durch Ausgasen des Wassers in der Säule erklärt werden.

Wie zuvor erwähnt wurden ebenfalls Injektionen mit stetig steigender Konzentration (bis zu $5 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ von Safranin O und $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) durchgeführt. Bei diesen beiden fluoreszierenden Stoffen kam es nicht zu einer klassischen Durchbruchkurve, sondern die beiden Stoffe wurden fast vollständig innerhalb des porösen Mediums retardiert und nur über einen Zeitraum von Stunden über mehrere Tage in die Flüssigphase abgegeben. Dies war über

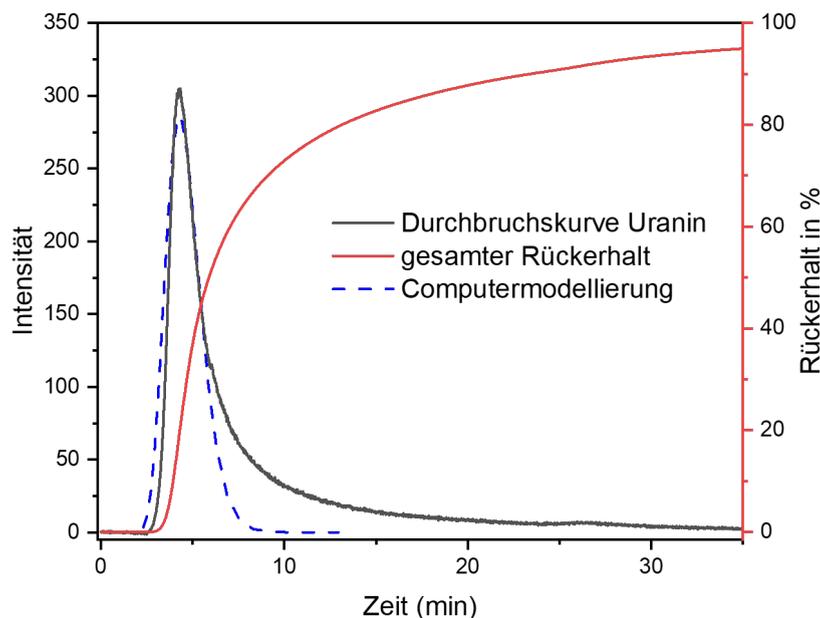


Abbildung 4.10: Durchbruchkurve und Rückerhalt einer Uranin-Injektion durch Grobsand

eine sehr langsam aber stetig ansteigende und wieder abfallende Basislinie im Fluoreszenzspektrometer messbar.

Da die beiden fluoreszierenden Tinten Safranin O und $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ für die Synthese der in dieser Arbeit entwickelten Nanopartikel verwendet werden, hat dies Auswirkung auf die Interpretation von Durchbruchkurven. Wird ein Durchbruch gemessen, so handelt es sich dabei um Tinten welche innerhalb eines Partikel eingeschlossen sein müssen. Tinte die sich nur an oder um die Nanopartikel befindet, würde am Sand sorbieren und nicht zum Fluoreszenzsignal beitragen. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen wurde ein kleineres Durchflusstestsystem aufgebaut, welches in Abbildung 4.11 zu sehen ist. Dazu wurde eine Glassäule mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 15 cm analog zum großen Durchflusstestsystem mit dem groben Quarzsand befüllt. Eine konstante Wassersäule in der Höhe von 50 cm sorgte für den hydrodynamischen Gradienten und ein Septum direkt oberhalb der Säule ermöglicht die Injektion der Tinten. Ebenfalls in Abbildung 4.11 sind die normierten Durchbruchkurven der drei getesteten Tinten zu sehen. Es zeigt sich direkt, dass die Durchbruchkurve von Uranin eine sehr vergleichbare Form zum größeren System aufweist. Safranin O hingegen zeigt eine deutlich verzögerte Ankunftszeit gegenüber Uranin und ein sehr starkes Tailing. Auch $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ besitzt eine stark verzögerte Ankunftszeit, jedoch mit deutlich geringerem Tailing. Dies spricht für ein starkes Adsorptionsverhalten zwischen Safranin O/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ und dem porösen Medium. Zudem war eine deutliche Verfärbung des Quarzsandes nach der Injektion zu erkennen, welche auch nach mehreren Stunden Durchfluss noch existierte.

Um einen Einfluss des verwendeten Sinterglases in den Zu- und Ablaufstücken der Sandsäulen zu untersuchen, wurden zudem Injektionsversuche unter Verwendung eines Nylon Meshs (siehe Appendix Abbildung 6.5) anstelle des Sinterglases durchgeführt. Für die Injektion wurde Eosin aufgrund seines starken Tailings bei Versuchen mit den Sinter-

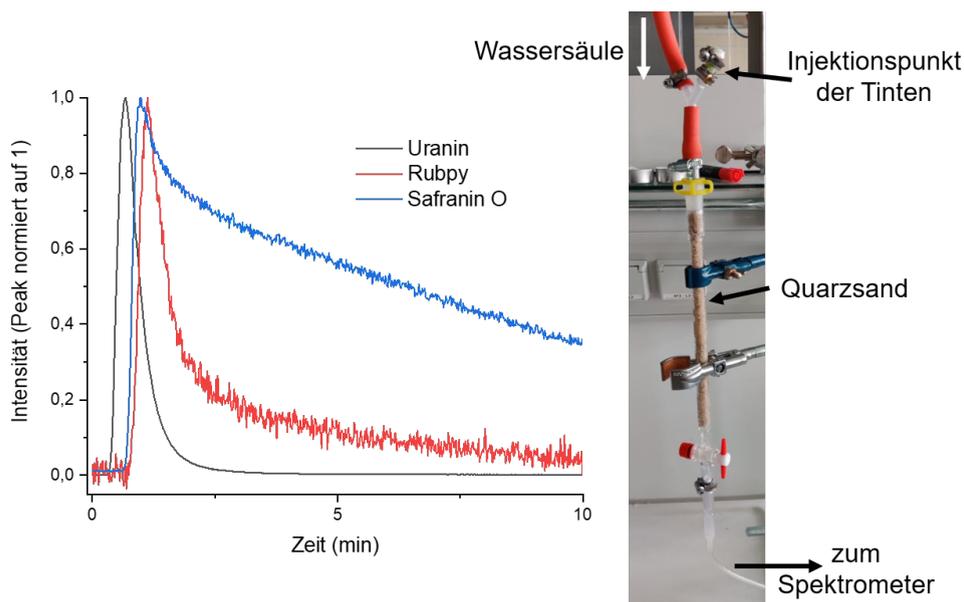


Abbildung 4.11: Durchbruchkurven an kleiner Sandsäule

glasplatten gewählt. Der Wechsel zu einem Nylon Mesh zeigte eine minimale Erhöhung der Durchflussrate von $3,7$ auf $3,75 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$. Eine Abbildung der aufgezeichneten Durchbruchkurven mit Sinterglas und Nylon Mesh findet sich in Abbildung 4.12. Es zeigt sich, dass der Wechsel zu einem Nylon Mesh den Zeitpunkt des Erstauftretts von Eosin leicht nach vorne von $3,5$ min auf $3,1$ min verschiebt, dabei jedoch die Retardation und das Tailing der Tinte sogar noch verstärkt. Dies lässt sich mit der veränderten Geometrie des Zulaufstückes erklären. Aus Stabilitätsgründen wurde das Nylon Mesh auf einen Polystyrolring aufgebracht, bevor es in den Probenhalter gespannt wurde. Daher fließt ein Teil der Tinte direkt ohne Dispersion durch das Sinterglas in die Sandsäule (früher Ankunftszeitpunkt), ein Teil wird durch Verwirbelungen vor dem Polystyrolring vor dem Einfluss in die Säule retardiert. Da die durchschnittliche Retardation durch den Wechsel auf ein Nylon Mesh nicht verringert wurde, zeigt dies dass die Sinterglasplatten nicht für das starke Tailing der Tracer verantwortlich sind.

4.5.2 Nanopartikelkerne

4.5.2.1 Mikroemulsions-Nanopartikel

Die in Abschnitt 3.5.1.2 beschriebenen Siliciumdioxidnanopartikel, welche mittels einer umgekehrten Mikroemulsionstechnik synthetisiert wurden, dienen als Kern des Reporting Nanoparticle Typ B. Sie wurden ebenfalls auf ihre Fließeigenschaften mittels des Durchflusstestsystems untersucht. Im Folgenden werden die Partikel mit Mikroemulsions-NP abgekürzt. Diese Partikel besaßen keine funktionalisierte Oberfläche, sondern hatten die fluoreszierende Tinte $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in ihrer Matrix eingebettet. Damit erlauben Durchflusseexperimente an ihnen Rückschlüsse auf die Fließeigenschaften von SiO_2 -Partikel in dem genutzten Durchflusstestsystem. Die Partikel besitzen einen hydrodynamischen Radius von $74,5 \pm 10,5$ nm, eine sehr geringe Größendistribution und ein negatives Zeta-Potential von -15 ± 6 mV.

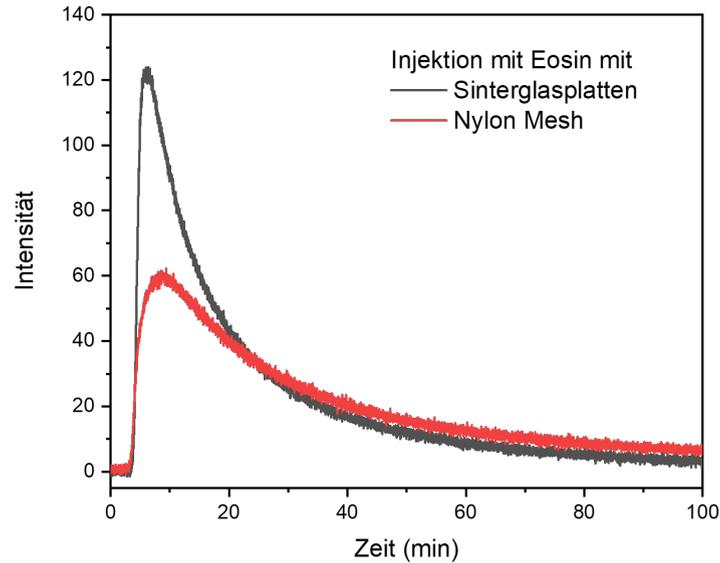


Abbildung 4.12: Durchbruchkurven Eosin mit Sinterglas und Nylon Mesh durch die Grobsandsäule.

In Abbildung 4.13 ist eine Durchbruchkurve durch das Durchflusstestsystem zu sehen. Dazu wurden $0,5 \text{ mg}$ Nanopartikel in 1 ml vollentsalztem Wasser in die Grobsandsäule bei einer Fließrate von $3,6 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ injiziert. Um den Rückerhalt zu ermitteln wurde eine Konzentrationskalibrierungskurven (siehe Appendix 6.8) verwendet.

Der errechnete Rückerhalt lag dabei bei $73 \pm 3,7\%$ nach 10 Minuten. Die Durchbruchkurve wurde anhand von 20 Punkten mit STANMOD modelliert um die Parameter des Durchflusses abschätzen zu können. Dabei ergab sich ein Dispersionskoeffizient von $17 \text{ cm}^2/\text{min}$ und ein Retardationsfaktor von 1,3 bei einem R^2 von 0,9988. Während der Rückerhalt unter dem des konventionellen molekularen Tracers Uranin liegt ($95 \pm 5\%$), zeigt die direkte Gegenüberstellung der Durchbruchkurven von Uranin und Nanopartikeln bei einem Durchfluss von $4,0 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ den Vorteil der verringerten Dispersion und der früheren Ankunftszeit von kolloidalen Tracern gegenüber molekularen Tracern deutlich (Abbildung 4.14). Ein direkter Vergleich der Parameter findet sich in Tabelle 4.3. Dabei zeigt sich vor allem bei v_{max} , welches deutlich über der theoretisch berechneten Abstandsgeschwindigkeit liegt, die Tendenz der kolloidalen Tracer schnelle Strömungswege durch ein poröses Medium zu bevorzugen. Zudem weisen die Nanopartikel einen kleineren Dispersionskoeffizienten und Retardationsfaktor auf.

Tabelle 4.3: Vergleich der Parameter der Durchbruchkurven durch die Grobsandsäule von Uranin und Nanopartikeln der umgekehrten Mikroemulsionstechnik bei einer Fließrate von $4,0 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$

	t_{min} (s)	t_{Peak} (s)	v_{max} ($10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$)	v_{Peak} ($10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$)	D_L ($\frac{\text{cm} \cdot \text{cm}}{\text{min}}$)	R
Uranin	154	243	6,49	4,11	89	1,8
Mikroemulsions-NP	133	193	7,52	5,18	17	1,3

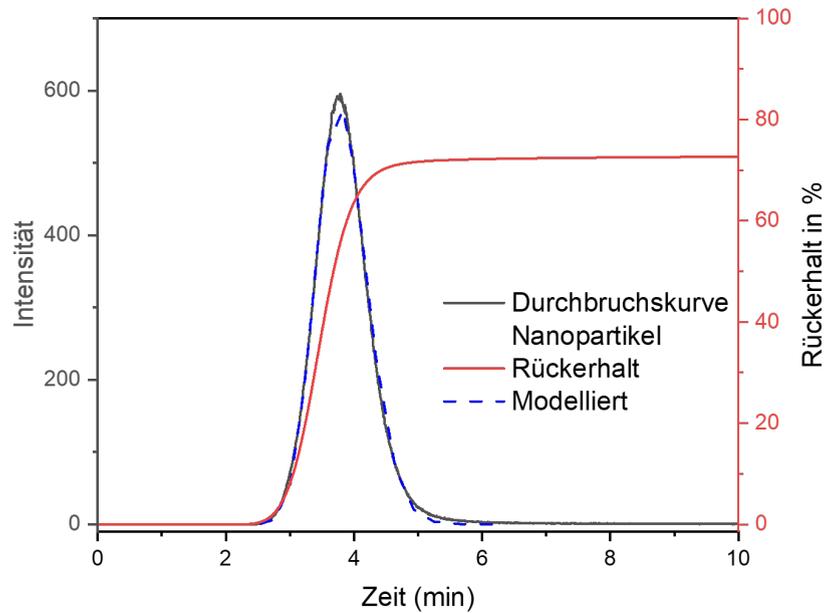


Abbildung 4.13: Durchbruchskurve von Nanopartikeln der umgekehrten Mikroemulsion mit berechnetem Rückerhalt und Computermodellierung (STANMOD) durch die Grobsandsäule bei einer Fließrate von $3,6 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$.

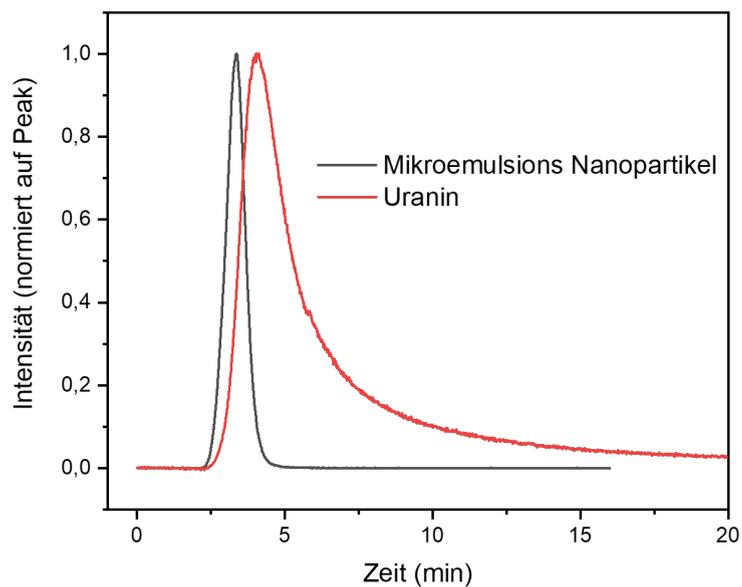


Abbildung 4.14: Vergleich der Durchbruchskurven von Nanopartikeln der umgekehrten Mikroemulsion und Uranin durch die Grobsandsäule bei einer Fließrate von $4,0 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$.

Da der zukünftige Einsatzbereich der Nanopartikeltracer Umgebungen mit erhöhter Salinität umfasst, sollte in einem weiteren Experiment der Einfluss von Natriumchlorid auf die Durchbruchkurven der Nanopartikel untersucht (siehe Abbildung 4.15) und der Rückhalt bestimmt werden. Dazu wurden 0,5 mg der Partikel zunächst ohne beigefügtes Salz in 1 ml Wasser in die Säule injiziert. Der Rückhalt der Partikel ohne Salzzusatz wurde aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit als 100 % angenommen. Bei der darauf folgenden Injektion wurde zuvor der Partikelsuspension 10 mg NaCl beigefügt und im Ultraschallbad vermischt. Der Rückhalt der Partikel sank auf $31 \pm 2\%$ im Vergleich zur Injektion ohne Salzzusatz. Da die Injektionen unter Verwendung einer Spritze stattfanden, wurde auf das Injektionsvolumen jeweils ein Fehler von 5 % angenommen. Eine Erklärung liefert die DLVO-Theorie, nach der eine erhöhte Elektrolytkonzentration das Zeta-Potential der Partikel verringert, was zur Agglomeration und Adsorption der Partikel am durchflossenen, porösen Medium führen kann.

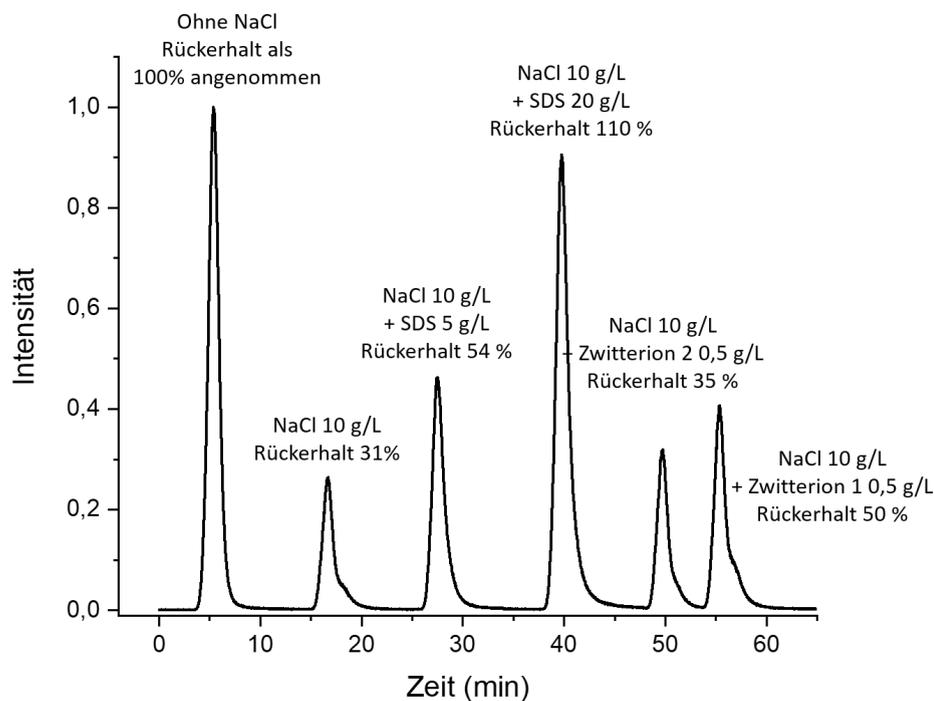


Abbildung 4.15: Rückhalt Mikroemulsions-Nanopartikel bei Injektionen mit Salzlösungen und Additiven. Die Intensität und der Rückhalt der Durchbruchkurven wurden dabei auf die Injektion ohne Salzzusatz normiert.

Im selben Experiment sollte zudem der Einfluss von Additiven zum Partikel-Salz-Gemisch getestet werden. Dabei wurden drei Additive (SDS, Zwitterion 1 und Zwitterion 2) beigefügt, welche bereits zuvor in Abschnitt 4.3 genauer beschrieben wurden. In der Literatur finden sich zahlreiche Publikationen zum Einfluss von Tensiden auf die Stabilität von SiO_2 -Nanopartikelsuspensionen und deren Ladung. So zeigten Ahualli et al. [142] zum Beispiel, dass SDS an die Oberfläche der Partikel adsorbiert, die effektive Ladung der Partikel erhöht und so die Abstoßung zwischen den Partikel steigert.

Um dieses Verhalten in Durchflusseperimenten zu testen, wurde SDS dem Partikel-Salz-

Gemisch zugefügt und vor der Injektion mittels Ultraschallbad vermischt. Eine Zugabe von 5 mg SDS führte dabei zu einer Erhöhung des Rückerhalts auf $54 \pm 4\%$. Die Menge an SDS wurde im nächsten Schritt weiter auf 20 mg erhöht und es zeigte sich ein sehr starker Anstieg des Rückerhalts auf $110 \pm 8\%$, ein Anstieg auf einen Wert oberhalb der Partikel ohne Salzzugabe. Dies zeigt, dass Additive genutzt werden können um die negative Auswirkungen von erhöhten Elektrolytkonzentrationen auf den Rückerhalt von Nanopartikeln zu beeinflussen. Ebenfalls wurden die beiden Zwitterionen (Zwitterion 1 NDSB 201 und Zwitterion 2 SB3-14; vgl. Abschnitt 4.3) getestet. Auch hier zeigte bereits eine kleine Zugabe eine Erhöhung des Rückerhalts, wobei Zwitterion 2 einen stärkeren positiven Effekt mit einer Erhöhung des Rückerhalts auf $50 \pm 4\%$ aufwies.

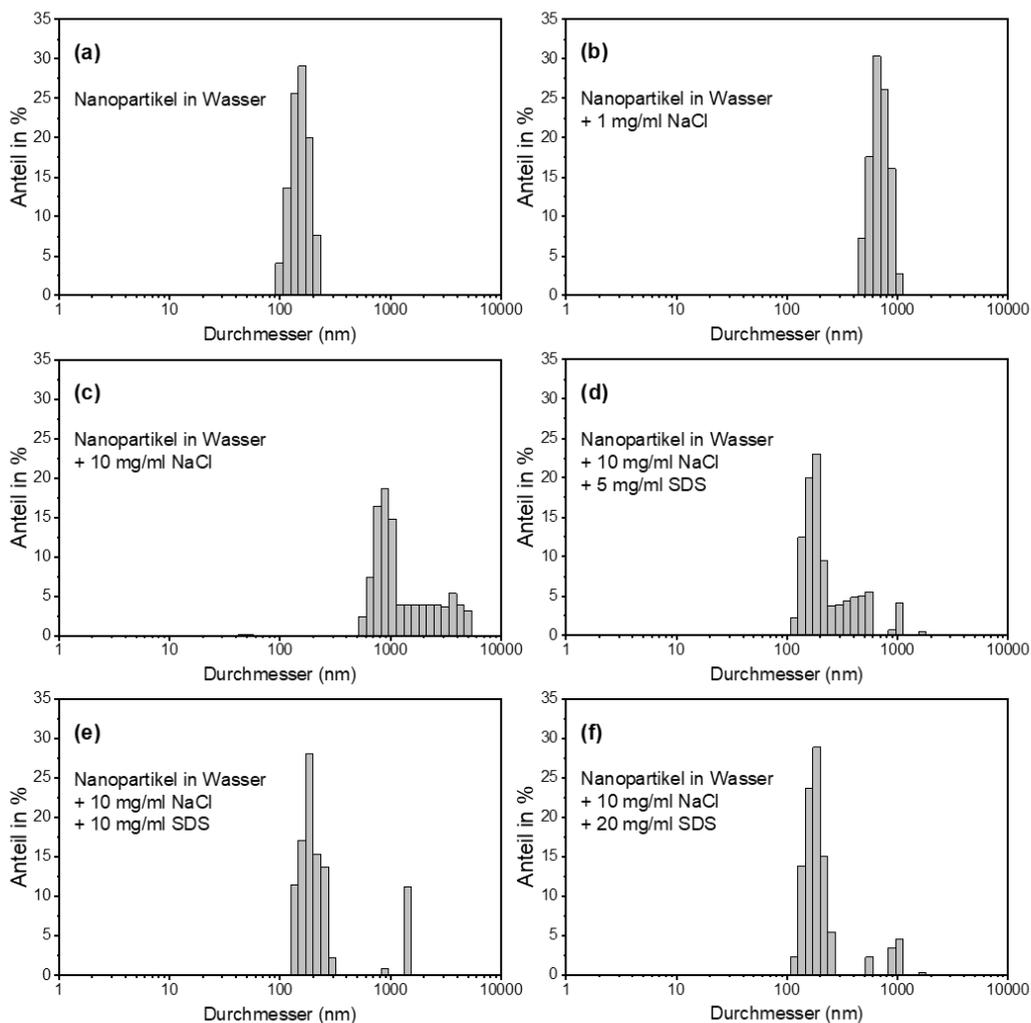


Abbildung 4.16: DLS von Mikroemulsions-Nanopartikel bei verschiedenen NaCl und SDS Konzentrationen. Eine erhöhte NaCl-Konzentration führte zur Bildung großer Agglomerate, welche durch die Zugabe von SDS weitestgehend rückgängig gemacht werden konnten.

Betrachtet man die Durchbruchkurven genauer, so fällt vor allem bei der Durchbruchkurve mit NaCl und ohne Additive auf, dass es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Überlagerungen mindestens zweier Durchbruchkurven handelt. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurden Messungen der hydrodynamischen Partikeldurchmesser

mittels DLS durchgeführt. Die Ergebnisse der intensitätsgewichteten NICOMP Verteilungen finden sich in Abbildung 4.16. Dabei zeigte sich ein mittlerer hydrodynamischer Durchmesser von $154 \pm 26,6$ nm für die Partikel in vollentsalztem Wasser. Bereits die Zugabe von $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ NaCl erhöhte diesen auf $698 \pm 125,3$ nm, was für eine starke Agglomeration der Partikel spricht. Nach der Zugabe von $10 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ NaCl zeigten sich neben einem Peak des mittleren hydrodynamischen Durchmessers bei $903 \pm 168,3$ nm auch sehr große Agglomerate, welche bis zum Ende des Messbereiches von 5000 nm reichten. Dies erklärt den stark verringerten Rückerhalt bei Injektionen der Partikel in einer Salzlösung, da die großen Agglomerate leicht durch Sieb- oder Gravitationseffekte in der Sandsäule retardiert werden. Im nächsten Schritt wurde der Effekt der Zugabe von SDS zu dem Partikel-NaCl-Gemisch untersucht. Dabei verschob die Zugabe von $5 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ SDS den mittleren hydrodynamischen Durchmesser auf $181 \pm 28,8$ nm, es konnten jedoch noch immer größere Agglomerate bis hin zu 1000 nm gemessen werden. Eine Erhöhung der SDS-Konzentration verringerte diesen Effekt, bis bei einer Konzentration von $20 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ ein mittlerer Durchmesser von $178 \pm 29,0$ nm mit einem nur sehr geringen Auftreten von größeren Agglomeraten gemessen wurde. Damit erklärt sich auch der ansteigende Rückerhalt bei Injektionen mit SDS-Zusatz.

4.5.2.2 Stöber-Technik-Nanopartikel

Im Durchflusstestsystem wurden ebenfalls die in Abschnitt 3.5.1.1 vorgestellten Siliciumdioxidnanopartikel auf Basis einer Ethanol-Stöber-Technik. Im Folgenden werden die Partikel mit Stöber-NP abgekürzt. Diese Partikel besitzen einen deutlich größeren hydrodynamischen Radius von $603,9 \pm 103,1$ nm in Vergleich zu den Mikroemulsions-Nanopartikeln und eine stärkere Größendispersion. Ihr Zeta-Potential wurde auf $-53,0 \pm 0,6$ nm bestimmt. Für das Experiment wurden 10 mg Partikel in 1 ml Wasser bei einer Fließrate von $3,7 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ injiziert. Diese erhöhte Konzentration an Partikeln war aufgrund der geringeren Fluoreszenzausbeute der Partikel notwendig. Die Durchbruchkurve der Partikel und eine Modellierung mit STANMOD ist in Abbildung 4.17 zu sehen. Dabei zeigte sich ein Dispersionsparameter von $13,4 \text{ cm}^2/\text{min}$ und ein Retardationsfaktor von 1,7 bei einem R^2 von 0,997. Eine Auflistung der Parameter und ein Vergleich mit Partikeln der Mikroemulsion bei der selben Fließrate findet sich in Tabelle 4.4. Auffällig dabei ist vor allem die Verzögerung des Durchbruchs verglichen mit den Nanopartikeln der umgekehrten Mikroemulsion, welcher sich auch in dem erhöhten Retardationsfaktor zeigt. Da die Partikel der Stöber-Synthese sowohl einen größeren Durchmesser als auch ein stärkeres Zeta-Potential aufweisen, lässt sich dieser Umstand nicht eindeutig einer Eigenschaft der Partikel zuordnen. Zumal nach dem Dispersionsmodell größere Partikel eine erhöhte Fließgeschwindigkeit aufweisen sollten.

Der Rückerhalt der Partikel wurde mittels einer Konzentrationskalibrierungskurven (siehe Appendix 6.9) auf $44 \pm 2,2$ % bestimmt. Dieser deutlich geringere Wert, verglichen mit den Mikroemulsions-Nanopartikeln, kann auf verschiedene Gründe zurückgeführt werden. Zum einen ist der Siebeffekt der Poren und die Sedimentation aufgrund von Gravitation bei größeren Partikeln stärker ausgeprägt. Zum anderen erhöht die größere Konzentration der Partikel vor der Injektion die mögliche Agglomeration der Partikel, was ebenfalls die beiden zuvor erwähnten Punkte begünstigt.

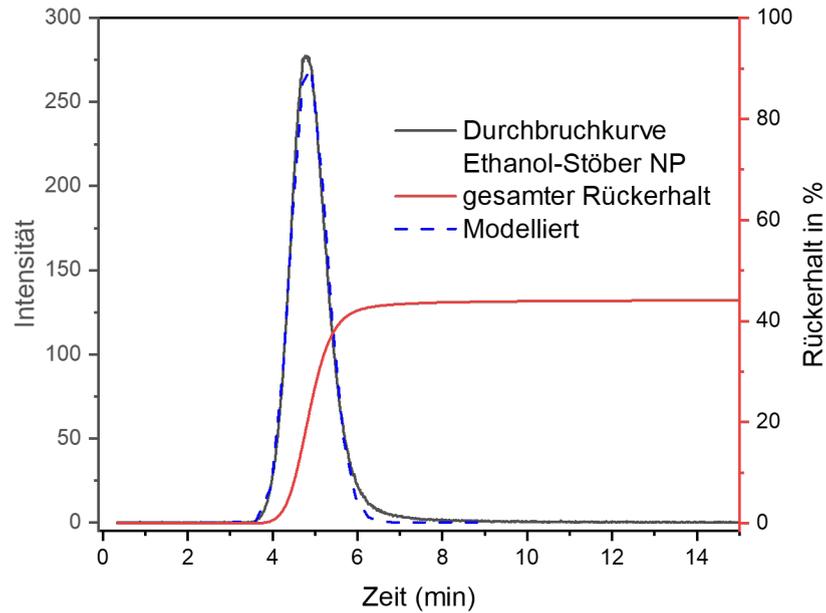


Abbildung 4.17: Durchbruchkurve der Stöber-NP durch die Grobsandsäule mit Rückhalt und Computermodellierung.

Tabelle 4.4: Vergleich der Parameter der Durchbruchkurven von Nanopartikel der Stöber-Synthese und der umgekehrten Mikroemulsionstechnik bei einer Durchflussrate von $3,70 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ durch die Grobsandsäule.

	t_{min} (s)	t_{Peak} (s)	v_{max} ($10^{-3} \frac{m}{s}$)	v_{Peak} ($10^{-3} \frac{m}{s}$)	D_L ($\frac{cm \cdot cm}{min}$)	R
Stöber-NP	215	287	4,64	3,48	13,4	1,5
Mikroemulsions-NP	151	227	6,62	4,40	17	1,3

4.5.3 Reporting Nanoparticle Tracer Typ A

Die in Abschnitt 3.4 beschriebenen Reporting Nanoparticle Typ A wurden auf ihre Fließeigenschaften und Funktionsweise innerhalb des porösen Mediums untersucht. Bei dem Typ A Nanopartikel handelt es sich um das Kern-Schale-Nanopartikel, welches in einer *one-pot*-Synthese hergestellt wurde. Dabei wurde die Tinte $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ fest in den Kern der Partikel eingebunden, die mesoporöse Schale wurde mit Safranin O befüllt und das Partikel mit einer Paraffinhülle umschlossen. Bei den Durchflussversuchen ist vor allem der Rückerhalt von zentraler Bedeutung. Ein geringer Rückerhalt würde eine große Menge an benötigten Nanopartikel bei größerskaligen Experimenten im Untergrund bedeuten. Des Weiteren sollte die Funktionsweise der Partikel untersucht werden. Dies bedeutet ob ein spektroskopischer Unterschied zwischen Partikeln besteht, die vor dem injizieren über den Schmelzpunkt der Paraffinhülle erhitzt wurden und solchen, die diese Temperaturschwelle nie überschritten haben. In Abbildung 4.18 ist eine Durchbruchkurve einer Injektion von 2 mg Reporting Nanoparticle Typ A in einer 2 ml Lösung mit $10 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ SDS in vollentsalztem Wasser bei einer Durchflussrate von $3,6 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ zu sehen. Die Parameter des Durchflusses und der Computermodellierung (R^2 von 0,997) sowie der Vergleich zu den Durchflusseperimenten mit den Nanopartikelkernen bei einer Fließrate von $3,7 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ finden sich in Tabelle 4.5.

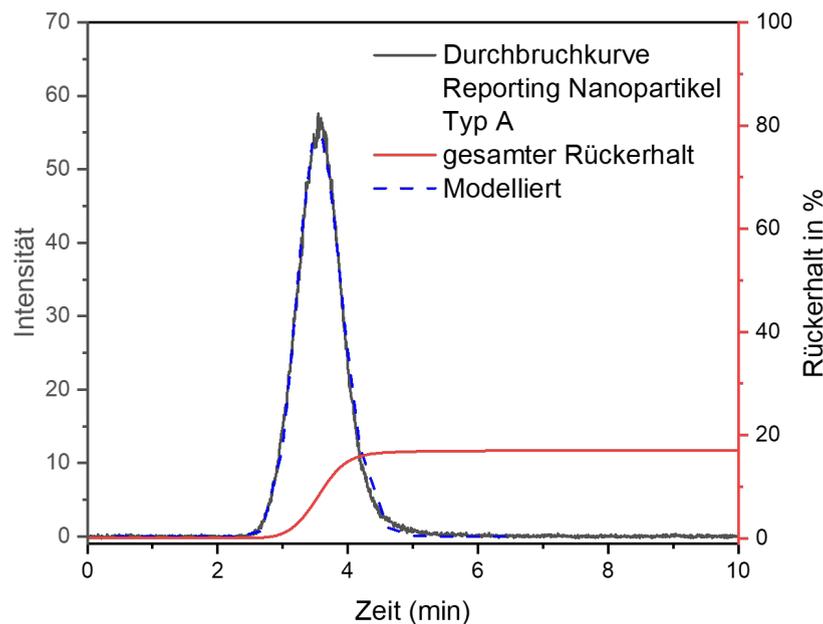


Abbildung 4.18: Durchbruchkurve der Reporting Nanoparticle Typ A durch die Grobsandsäule mit Rückerhalt und Modellierung.

Dabei zeigt sich eine sehr ähnliche Fließverhalten zu den Nanopartikeln der umgekehrten Mikroemulsion mit einer vergleichsweise leicht verzögerte Ankunft der Reporting Nanoparticle Typ A. Diese Verzögerung lässt sich durch die veränderte Durchflussrate zwischen den Durchflusseperimenten erklären (von $3,7$ auf $3,6 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$). Der Rückerhalt wurde mithilfe einer Konzentrationskalibrierungskurven (siehe Appendix Abbildungen 6.7) berechnet. Mit $17 \pm 0,9\%$ ist dieser, verglichen mit dem Rückerhalt der zuvor getesteten konven-

Tabelle 4.5: Vergleich der Parameter der Durchbruchkurven von Reporting Nanoparticle Tracer Typ A, Nanopartikel der umgekehrten Mikroemulsionstechnik und Nanopartikel der Stöber-Synthese beim Durchfluss durch die Grobsandsäule.

	t_{min} (s)	t_{Peak} (s)	v_{max} ($10^{-3} \frac{m}{s}$)	v_{Peak} ($10^{-3} \frac{m}{s}$)	$\frac{D_L}{min}$ ($\frac{cm \cdot cm}{min}$)	R
Stöber-NP	215	287	4,64	3,48	13,4	1,5
Mikroemulsions-NP	151	227	6,62	4,40	17	1,3
Reporting-NP Typ A	162	216	6,17	4,62	16,5	1,3

tionellen molekularen und kolloidalen Tracern, sehr gering. Ein entscheidender Faktor ist die starke Größendispersion und Agglomeration der Partikel (vergleiche Abschnitt 3.4.5. Dadurch bedingt werden ein großer Anteil der Partikel in der porösen Matrix des Sandes zurückgehalten.

Des Weiteren sollte die Funktionsweise der Reporting Nanoparticle Typ A in einem Durchflusseperiment überprüft werden. Dazu wurden Partikel mit einer Paraffinhülle mit einem Schmelzpunkt von 70 °C synthetisiert. Ein Teil der Partikel wurden dann für 16 Stunden in einem Ofen auf 75 °C erhitzt. Da während dieser Zeit das Safranin O in der mesopörsen Schale in das umgebende Wasser entweicht und Vorversuche ergeben hatten, dass freies Safranin O in der Säule retardiert wird, wäre dementsprechend eine Verminderung des Signals von Safranin O beim Vergleich zwischen beheizten und unbeheizten Partikeln bei einem Durchflusseperiment zu erwarten.

Bei den Injektionen der Partikel in das Durchflusstestsystem wurde sowohl das Fluoreszenzsignal der inneren $Ru(bpy)_3^{2+}$ Tinte (Referenzfunktion) sowie das Signal von Safranin O (Berichtsfunktion) aufgezeichnet. Die beiden Durchbruchkurven finden sich in Abbildung 4.19. Bei den Messergebnissen sind mehrere Details auffällig. Der absolute Rückhalt (Fläche unter den Durchbruchkurven) verringerte sich für die beheizten Partikel um $10 \pm 0,7\%$ (Fehler aufgrund von Injektionen mit Spritze), während die Peak-Intensität für beheizte Partikel um 20% geringer ist. Dies stellt eine größere Dispersion der beheizten Partikel dar und könnte auf eine Agglomeration während oder nach dem Heizen hinweisen. Dafür spricht ebenfalls die frühere Durchbruchzeit der aktivierten Partikel.

Das Verhältnis rep/ref zwischen Safranin O und $Ru(bpy)_3^{2+}$ bei den unbeheizten Partikeln ist mit 0,14 deutlich geringer als vor dem Durchfluss gemessen wurde. Im Allgemeinen weisen Reporting Nanoparticle Tracer Typ A ein rep/ref Verhältnis um 1 oder höher auf nach der Synthese (vergleiche Abschnitt 3.4.3). Eine plausible Erklärung dafür besteht aus zwei Teilen. Zum einen wird ein Großteil der Partikel mit unbekannter Menge Safranin O in der Säule retardiert. Zum anderen befindet sich auch bei den unbeheizten Partikeln freies Safranin O in der Lösung, welches trotz Zentrifugation und Waschung im Vorfeld nicht völlig entfernt werden konnte und beim Durchlaufen der Säule retardiert wurde.

Das Verhältnis rep/ref bei den beheizten Partikeln sank nicht wie erwartet im Vergleich zu den unbeheizten Partikeln, sondern stieg von 0,14 auf 0,75 an. Dies entspricht einer Änderung um das 5,3-fache. Damit kann klar zwischen Reporting Nanoparticle Tracer Typ A welche zuvor ihre Temperaturschwelle erreicht hatten und denen die dies nicht taten unterschieden werden. Zu erwarten wäre jedoch ein umgekehrtes Verhalten gewesen.

Als Erklärung für diesen Anstieg des Verhältnis rep/ref bei den zuvor beheizten Partikeln nach dem Durchlauf durch das poröse Medium können mehrere Effekte oder eine Kombination von ihnen in Betracht gezogen werden. Nach dem Schmelzen der Hülle entweicht ein Teil des Safranin O aus den Poren und eine verringerte Konzentration an Safranin O bleibt zurück. Dies führt zu einer Verminderung der Fluoreszenzlöschung des Signals der Tinte in den Poren und könnte so zu einem verstärkten Signal nach dem Durchfluss trotz einer verringerten Konzentration in den Poren führen. Zum anderen werden die Partikel in hoher Konzentration unbewegt auf engem Raum im Ofen geheizt. Dadurch entfernt sich das geschmolzene Paraffin nicht von den Partikeln und könnte beim späteren Abkühlen Komplexe mit Tinte und Partikeln bilden. Diese Komplexe würden dann nach dem Durchströmen der Sandsäule ein stärkeres Safranin O-Signal aufweisen. Ein Indiz dafür könnte der verringerte Rückerhalt, die größere Dispersion und der frühere Durchbruch bei den beheizten Partikeln darstellen. Dabei zeigte sich bei Experimenten kein Unterschied zwischen Partikeln welche vor der Injektion abgekühlt und solchen die heiß in den Wasserstrom injiziert wurden. Zur genaueren Untersuchung der Funktionalität der Partikel bedarf es in Zukunft Experimenten mit einem beheizten Durchflusstestsystem. Dort findet die Aktivierung der Partikel (Überschreiten des Schmelzpunktes) beim Durchströmen der heißen Matrix statt. Es ist zu vermuten, dass es bei einem solchen Experiment zum Absinken des Verhältnis rep/ref bei beheizten Partikeln kommt, da sich das Paraffin vom Partikel entfernen kann und die Bewegung zudem das Entweichen des Safranin O aus den Poren begünstigt.

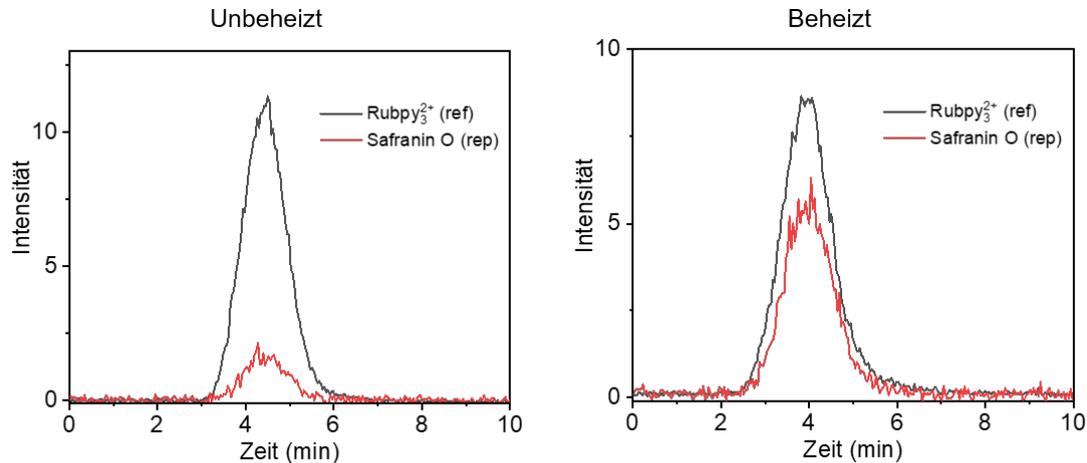


Abbildung 4.19: Durchbruchskurve Reporting Nanoparticle Tracer Typ A durch Grobsandsäule. Bei den unbeheizten Partikeln zeigt sich ein Verhältnis rep/ref von 0,14. Bei den Partikeln welche zuvor ihre Temperaturschwelle überschritten hatten erhöhte sich dieses Verhältnis auf 0,75. Dies entspricht einer messbaren Änderung um das 5,3-fache.

4.5.4 Reporting Nanoparticle Typ B

Die in Abschnitt 3.5 vorgestellten Reporting Nanoparticle Typ B wurden im Durchflusstestsystem untersucht. Die Partikel haben einen hydrodynamischen Radius von $174,6 \pm 29,6$ nm und weisen im Gegensatz zu Reporting Nanoparticle Typ A auch keine größeren Agglomerate oder Strukturen auf. Das Zeta-Potential der Partikel wurde zu $-37,2 \pm$

2,3 mV bestimmt und ist somit stärker als das der Partikel Typ A. Das Kern-Schale Partikel hat dabei in seinem Kern die fluoreszierende Tinte $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ eingebettet, dessen Fluoreszenzsignal als Referenzsignal fungiert. Die mesoporösen Schale der Partikel ist mit der fluoreszierende Tinte Safranin O befüllt und mit einer Paraffinschicht umschlossen. Das Safranin O verbleibt dabei solange in der Schale der Partikel, bis die Schwellwerttemperatur des Schmelzpunktes der Paraffinhülle erreicht wurde. Wird diese Temperatur überschritten, so entweicht die Tinte aus der Schale ins umgebende Fluid.

Um die Partikel im Durchflusssystem zu testen, wurde 1 mg der Partikel in 1 ml Wasser mit 10 mg SDS in das Grobsandsystem injiziert. Das SDS hilft dabei die Partikel mit ihrer hydrophoben Paraffinhülle im Wasser zu dispergieren. In Abbildung 4.20 ist eine Durchbruchkurve der Partikel bei einer Fließrate von $3,8 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ zu sehen. Wie bei den anderen kolloidalen Tracern die getestet wurden, ist auch hier deutlich die symmetrische Durchbruchkurve mit geringem Tailing zu erkennen. Die gemessenen und berechneten Parameter sowie ein Vergleich mit den anderen getesteten Partikeln findet sich in Tabelle 4.6.

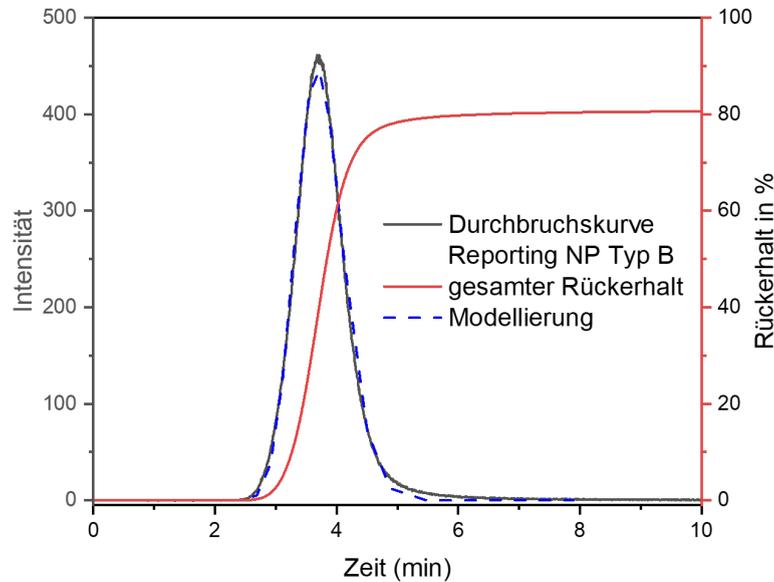


Abbildung 4.20: Durchbruchkurve der Typ B Nanopartikel durch die Grobsandsäule mit Rückergalt und Computermodellierung (STANMOD).

Tabelle 4.6: Vergleich der Parameter der Durchbruchkurven von Reporting Nanoparticle Tracer Typ B mit den anderen getesteten Partikeln beim Durchfluss durch die Grobsandsäule.

	t_{min} (s)	t_{Peak} (s)	v_{max} ($10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$)	v_{Peak} ($10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$)	D_L ($\frac{\text{cm} \cdot \text{cm}}{\text{min}}$)	R
Stöber-NP	215	287	4,64	3,48	13,4	1,5
Mikroemulsions-NP	151	227	6,62	4,40	17	1,3
Reporting-NP Typ A	162	216	6,17	4,62	16,5	1,3
Reporting-NP Typ B	148	220	6,74	4,53	20	1,4

Dabei zeigt sich ein vergleichbares Fließverhalten zwischen Reporting Nanoparticle Tracer

Typ A, B und den Mikroemulsions-NP, wobei Typ B eine leicht frühere Ankunftszeit und eine höhere Dispersion und Retardation aufweist. Der Rückerhalt der Partikel wurde mittels einer Konzentrationskalibrierungskurve (siehe Appendix 6.10) bestimmt und ergab sich zu $81 \pm 4,0\%$ nach 10 Minuten. Damit liegt der Rückerhalt der Reporting Nanoparticle Typ B deutlich über dem der anderen getesteten Nanopartikel (siehe Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Vergleich der Rückerhalte von getesteten Nanopartikeln und Uranin nach dem Durchfluss durch die Grobsandsäule.

	Mikroemulsions-NP	Stöber-NP	Reporting-NP Typ A	Reporting-NP Typ-B	Uranin
Rückerhalt	$73 \pm 3,7\%$	$44 \pm 2,2\%$	$17 \pm 0,85\%$	$81 \pm 4,0\%$	$95 \pm 4,8\%$

Zum Test der Funktionsweise der Partikel wurden nacheinander zwei Suspensionen der Partikel injiziert. Eine der beiden Proben verblieb dabei zuvor bei Raumtemperatur, während die andere für 16 Stunden auf $75\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurden. Diese Temperatur lag dabei über dem Schmelzpunkt der Paraffinhülle der Partikel. In Abbildung 4.21 ist ein Vergleich der beiden Durchbruchkurven zu sehen.

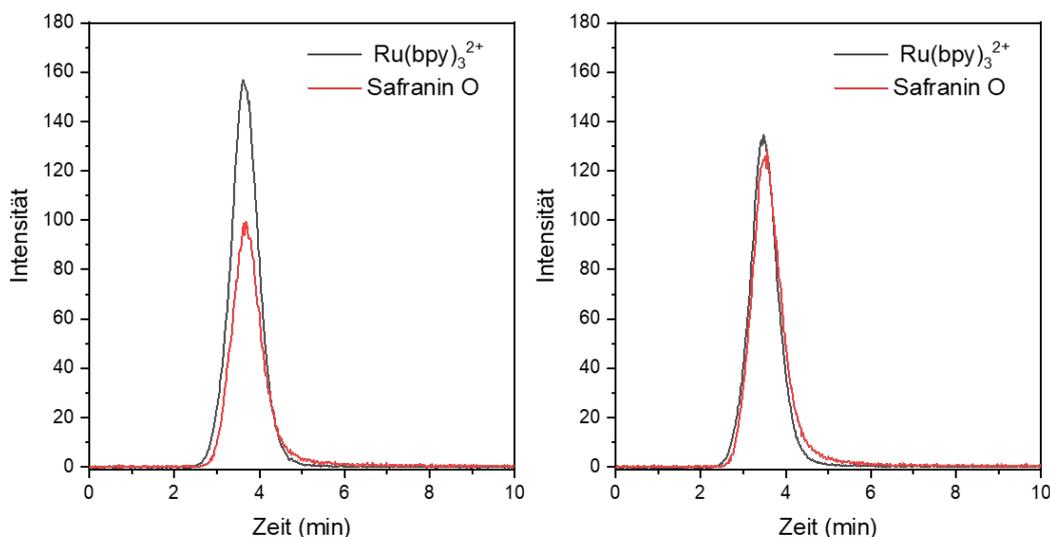


Abbildung 4.21: Durchbruchkurven des Typ B Nanopartikels welche zuvor unbeheizt oder beheizt waren. Die unbeheizten Partikel weisen ein Verhältnis rep/ref von 0,62. Zuvor beheizte Partikel haben einen um $14 \pm 7\%$ verringerten Rückerhalt und ein Verhältnis rep/ref von 0,93. Dies entspricht einem Anstieg um den Faktor 1,5.

Es zeigt sich ein um $14 \pm 1,0\%$ verringerten Rückerhalt für beheizte Partikel sowie der gleiche Effekt der zuvor auch bei den Reporting Nanoparticle Tracern Typ A beobachtet wurde. Das Safranin O Signal der beheizten Partikeln erhöht sich gegenüber den unbeheizten. Dabei steigt das Verhältnis rep/ref von 0,62 für unbeheizte Partikel auf 0,93 für zuvor beheizte Partikel an, was einem Faktor von 1,5 entspricht. Diese Änderung ist kleiner als die der Reporting Nanoparticle Tracer Typ A (5,3-fach). Sollte sich aber wie erwartet bei zukünftigen Experimenten mit einem beheizten Durchflusstestsystem eine Verringerung des Safranin O Signals einstellen, so besitzen die Reporting Nanoparticle Tracer Typ B mit

einem Verhältnis rep/ref von 0,62 für nicht-aktivierte Partikel ein besseres Ausgangsverhältnis zur Detektion (Verhältnis rep/ref von 0,14 für unbeheizte Reporting Nanoparticle Tracer Typ A).

Um mehr Informationen über das Verhalten der Reporting Nanopartikel Typ B beim Durchfluss durch den groben Quarzsand zu erlangen, wurden weitere Experimente durchgeführt. Dabei wurden zum einen 1 ml-Injektionen mit unterschiedlicher Konzentration an Partikeln bei einer Fließrate von $4 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ durchgeführt und der Rückerhalt bestimmt (Abbildung 4.22 (links)). Dabei zeigt sich eine direkte Abhängigkeit zwischen Konzentration und Rückerhalt. So verringerte sich der Rückerhalt bei einer Injektion mit halber Konzentration um 6 % auf 94 ± 6 % gegenüber einer Injektion mit $0,5 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$. Eine weitere Verringerung der Konzentration auf $0,125 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ ließ den Rückerhalt auf 84 ± 6 % sinken. Ähnliche Ergebnisse für den Einfluss von Injektionskonzentration und Rückerhalt finden sich auch in der Literatur (z.B. [143, 144]). Höhere Partikelkonzentrationen erzielen ein schnelleres Füllen von attraktiven *attachment sites* und resultieren daher in einem höheren Rückerhalt. Zudem zeigen diese Ergebnisse, dass eine relativ geringe Partikel-Partikel-Interaktion stattfindet. Würden die Partikel zu Agglomeration neigen, wäre ein erhöhter Rückerhalt für niedrigere Konzentration zu erwarten.

In einem weiteren Experiment wurde die Fließrate des Wassers manuell mithilfe eines Ventils verringert, um so den Einfluss der Fließrate auf die Durchbruchkurven und den Rückerhalt zu ermitteln (Abbildung 4.22 (rechts)). Dabei zeigt sich, dass der Rückerhalt kaum sensitiv auf die Fließgeschwindigkeit ist. So verringert sich der Rückerhalt auf 97 ± 7 % bei einer Reduktion der Fließrate auf $2 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ und erhöhte sich leicht um 0,2 % bei einer Fließrate von $1 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$. Da dies in Bereich der Messungenauigkeit liegt, kann von einer Unabhängigkeit des Rückerhalts von der Fließgeschwindigkeit gesprochen werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Deposition der Partikel nicht aufgrund von Agglomeration und Gravitation erfolgt, da dies Faktoren stark von der Fließgeschwindigkeit abhängen, sondern durch Siebung und Sorption. Da die Poren der Sandmatrix jedoch deutlich größer sind als die Nanopartikel, findet die Retention mit hoher Wahrscheinlichkeit durch elektrostatische Interaktionen zwischen poröser Matrix und Partikel statt.

4.5.5 Durchflusseperimente mit Thermalquellenwasser

Da der zukünftige Einsatzbereich der Tracer in Wasser mit erhöhter Salinität liegt, wurden neben den Experimenten mit vollentsalztem Wasser auch Durchflusseperimente durch Grobsand mit Wasser aus einer Thermalquelle in Baden-Baden durchgeführt. Nach der DLVO-Theorie verringern sich die abstoßenden elektrostatischen Kräfte zwischen den Partikeln (Partikel-Partikel-Interaktion) und zwischen den Partikeln und der porösen Matrix bei einem Anstieg der Elektrolytkonzentration. Die Zeta-Potentiale werden abgeschwächt und es kommt verstärkt zu Agglomeration, Retention und Deposition.

Das Wasser stammt dabei von einer frei zugänglichen Quelle (DG: 48.765303619511975, 8.241837662309175) und weist einen pH-Wert von 7,04 auf. Es besitzt beim Erreichen der Oberfläche eine Temperatur von 60 °C und wurde von dort mittels 20-Liter Kanistern aus Polyethylen transportiert. Um die Zusammensetzung dieses Wasser zu untersuchen wurde durch die Abteilung Aquatische Geochemie (AGW-KIT) eine Wasseranalyse durchgeführt.

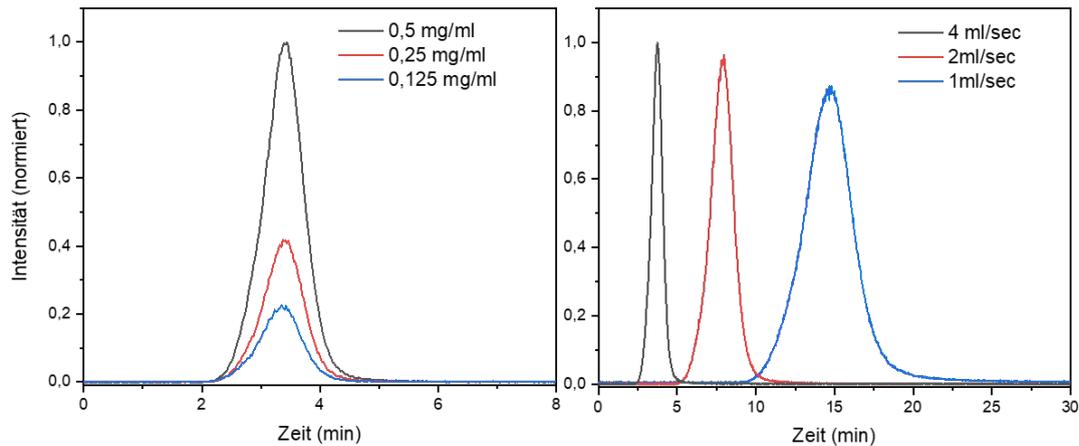


Abbildung 4.22: Links: Reporting Nanopartikel Typ B Injektionen durch die Grobsandsäule mit unterschiedlicher Konzentration an Partikeln. Ein Absenken der Konzentration führt zu einer Reduktion des Rückerhalts. Rechts: Durchbruchkurven der Reporting Nanopartikel Typ B durch die Grobsandsäule bei verschiedenen Fließraten. Es zeigt sich eine Unabhängigkeit des Rückerhalts von der Fließrate.

Die Analyse findet sich in Tabelle 4.8. Es ergab sich ein TDS/Salzgehalt von etwa $3 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ und eine Leitfähigkeit von $4,38 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$. Diese Werte entsprechen den Werten einer in der Literatur gut beschriebenen nahegelegenen Quelle (Fettquelle) in Baden-Baden [145]. Ähnliche TDS finden sich zum Beispiel in geothermischen Fluiden mittlerer Temperatur ($90 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$) in den USA (TDS $0,5 - 5 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ [146]).

Tabelle 4.8: Wasseranalyse des Thermalquellenwassers aus Baden-Baden

Ion	Na ⁺	Ca ²⁺	Si	Li ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	F ⁻	Br ⁻	SO ₄ ⁺
Konzentration (mg/l)	737,4	107,95	65,82	8,32	68,36	3,26	1260,89	6,42	3,31	148,76

Um der Einfluss von Thermalquellenwasser auf das Fließverhalten und den Rückerhalt der Partikel zu testen, wurde das Durchflusstestsystem umgebaut und mit abgekühltem Thermalwasser durchflossen. Zur Konditionierung der Säule auf das veränderte Wasser, wurde diese für eine Stunde mit dem Thermalwasser durchflossen, der Durchfluss abgestellt und die befüllte Säule für 16 Stunden ruhen gelassen. Es folgte eine weitere Stunde an Durchfluss mit Thermalwasser, bevor die Partikel injiziert wurden. Es zeigte sich dabei ein Anstieg der Durchflussrate von $3,6 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ auf $3,75 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$. Dieser Umstand könnte durch eine Remobilisierung von zuvor sorbierten Partikeln und einer daraus folgenden Öffnung von blockierter Poren durch die veränderte Elektrolytkonzentration der Flüssigphase erklärt werden.

In Abbildung 4.23 ist ein Vergleich der Durchbruchkurven für Nanopartikel der umgekehrten Mikroemulsionstechnik (Abschnitt 3.5.1.2 und 4.5.2.1) und in destilliertem Wasser und Thermalwasser zu sehen. Der Rückerhalt in vollentsalztem Wasser wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit als 100% angenommen. Auf die Injektionsvolumen wurde aufgrund der Injektion mit einer Spritze ein Fehler von 5% angenommen. Es zeigt sich eine Verringerung des Rückerhalts der Partikel auf $47 \pm 3, \%$ beim Wechsel auf Thermalwasser. Dies

entspricht ein Verhalten das nach der DLVO-Theorie zu erwarten ist. Den Partikel wurde im nächsten Schritt 10 mg des anionischen Tensids SDS vor der Injektion zugegeben. Wie auch bei den Versuchen mit injizierten Salzlösungen (Abschnitt 4.5.2.1) findet sich eine positive Entwicklung des Rückerhalts auf $97 \pm 7\%$ verglichen mit der Injektion in vollentsalztem Wasser. Dies zeigt die Bedeutung von Additiven beim Durchströmen einer porösen Matrix und dass der Zusatz von Additiven die abgeschwächten Zeta-Potential der Partikel und der Sandmatrix kompensieren kann.

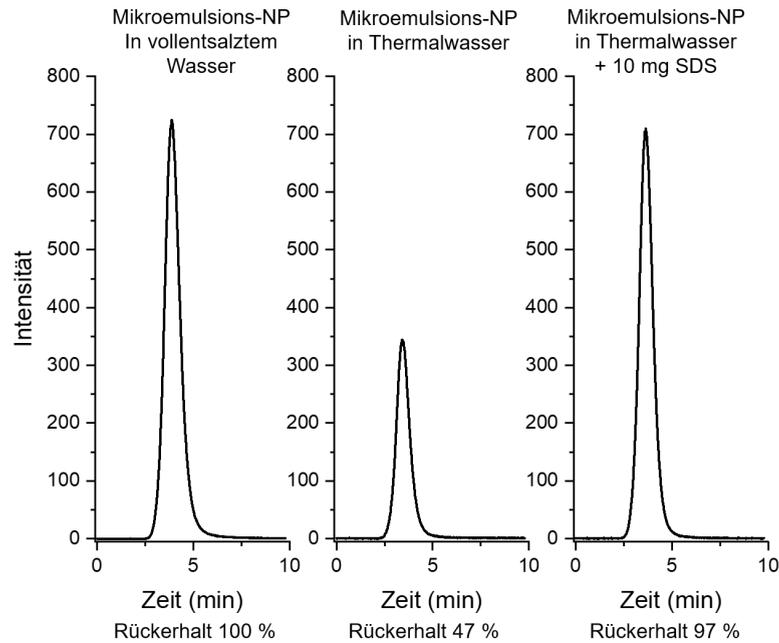


Abbildung 4.23: Durchbruchkurven von Mikroemulsions-Nanopartikel in vollentsalztem Wasser und Thermalquellenwasser mit Rückerhalt. Beim Wechsel auf Thermalquellenwasser verringerte sich der Rückerhalt auf $46 \pm 3\%$. Dieser Effekt kann durch die Zugabe von dem anionischen Tensid SDS kompensiert werden.

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluss von Thermalwasser auf die Durchbruchkurven der Stöber-Technik-Nanopartikel untersucht (Abschnitt 3.5.1.1 und 4.5.2.2). In Abbildung 4.24 sind die Durchbruchkurven der Partikel zu sehen. Dabei verringerte sich der Rückerhalt der Partikel in Thermalwasser auf $44 \pm 3\%$ verglichen mit der Injektion in destilliertem Wasser. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem Rückerhalt der Mikroemulsions-Nanopartikel von $47 \pm 3\%$ in Thermalwasser. Anders als bei diesen erhöht sich der Rückerhalt der Partikel jedoch nicht durch den Zusatz von SDS vor der Injektion. Für die genaue Klärung dieses Verhaltens bedarf es weiterer Experimente. Ihr stärkeres (negatives) Zeta-Potential (verglichen mit den Mikroemulsions-NP) und ihr großer Durchmesser lassen jedoch die Vermutung zu, dass der verringerte Rückerhalt in Thermalwasser nicht auf eine Agglomeration der Partikel und eine daraus erfolgende Siebung und Sedimentation (Partikel-Partikel-Interaktion), sondern auf einen verstärkte Interaktion mit den Porenwänden zurückzuführen ist, welche nicht durch den Zusatz von SDS unterbunden werden konnte.

Ebenfalls wurde das Verhalten der Reporting Nanoparticle Tracer Typ B in Thermalwasser getestet (Abbildung 4.25). Dazu wurde der Rückerhalt von Injektionen mit SDS in vollent-

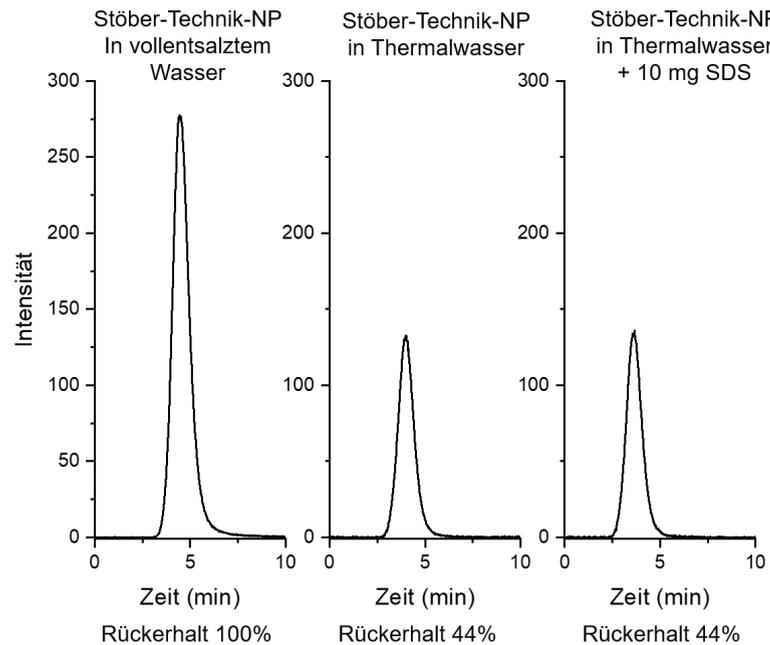


Abbildung 4.24: Durchbruchskurven von Nanopartikeln der Stöber-Technik in vollentsalztem Wasser und Thermalquellenwasser. Beim Wechsel auf Thermalquellenwasser verringerte sich der Rückerhalt auf $44 \pm 3\%$. Anders als bei den zuvor getesteten Partikeln der umgekehrten Mikroemulsionstechnik konnte dieser Effekt jedoch nicht durch die Zugabe von 10 mg SDS rückgängig gemacht werden.

salztem Wasser und Thermalwasser verglichen (Die hydrophoben Partikel benötigen auch bei Injektionen in vollentsalztem Wasser SDS zur Stabilisierung der Suspension). Dabei zeigt sich eine Erhöhung des Rückerhalts auf $113 \pm 8\%$ bei Injektionen in Thermalwasser. Eine mögliche Erklärung dieses positive Ergebnisses könnte die Existenz der hydrophoben Hülle der Partikel und ihrer Interaktion mit SDS und der Umgebungsmatrix darstellen. Ebenfalls möglich wäre eine Abschwächung attraktiver Kräfte innerhalb der Sandmatrix durch das Thermalquellenwasser. Denn während Quarz ein negatives Zeta-Potential aufweist, könnten auch Materialien mit positivem Zeta-Potential in der Matrix existieren. Es bedarf zur genauen Klärung jedoch weiterer zukünftiger Experimente.

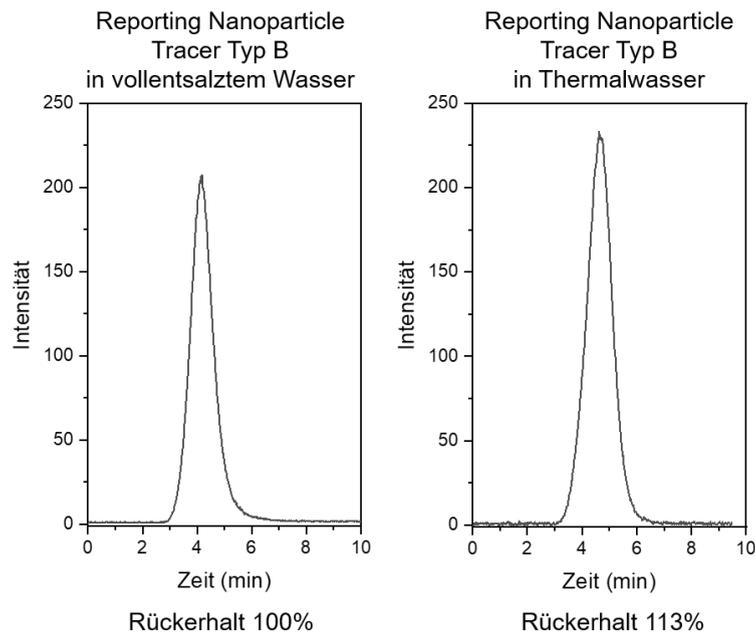


Abbildung 4.25: Durchbruchkurve von Reporting Nanoparticle Tracer Typ B in vollentsalztem Wasser und Thermalquellenwasser. Beim Wechsel auf Thermalwasser erhöht sich der Rückerhalt auf $113 \pm 8\%$.

4.6 Durchflusseperimente mit mittelkörnigem Sand

Neben den Experimenten mit dem Grobsand wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Jonathan Berson (APH-KIT) erste Versuche an einer einer 50 cm Sandsäule mit mittelkörnigem Sand durchgeführt. Bei den Durchflusseperimenten wurde dabei eine Durchflussrate von $2 \frac{\text{ml}}{\text{s}}$ gemessen. In Abbildung 4.26 finden sich die Durchbruchkurven von Uranin, Eosin und Sulforhodamin G. Während Uranin und Sulforhodamin G dabei ein sehr ähnliches Verhalten zu den Experimenten mit Grobsand aufwies, zeigte sich Eosin als ungeeignet für das getestete System mit mittelkörnigem Sand. Die Tendenz der starken Retention in Grobsand wurde bei der Nutzung von mittelkörnigem Sand noch weiter verstärkt und nach 3 Stunden Messzeit war für Eosin eine Fluoreszenzintensität von 40 % der Peakintensität messbar. Zudem erhöhte sich die Intensität des Tailings nach 120 Minuten, was für eine Überlagerung mindestens zweier Durchbruchkurven spricht. Eine Bestimmung des Rückerhalts bis zum Ende der jeweiligen Messung ergab für Uranin eine Rückerhalt von $89 \pm 4,4\%$ nach 70 Minuten, von $16 \pm 0,8\%$ für Eosin nach 170 Minuten und für Sulforhodamin G von $9 \pm 0,5\%$ nach 180 Minuten. Die gemessenen und modellierten Daten ($R^2 = 0,9517$; STANMOD) der Durchbruchkurve für Uranin findet sich in Tabelle 4.9.

Ebenfalls wurden die Reporting Nanoparticle Typ B sowie die Partikel der umgekehrten Mikroemulsionstechnik beim Durchfluss durch die 50 cm Sandsäule mit mittelkörnigem Sand getestet. Da bei mittelkörnigem Sand mehr Oberfläche und kleinere Porenräume existieren, erhöht sich damit die Wahrscheinlichkeit für Partikel-Sand-Interaktionen. Die Messung der Durchbruchkurven findet sich in Abbildung 4.27. Ein Vergleich der gemessenen und modellierten Parameter zwischen den beiden Partikeln sowie Uranin findet sich in Tabelle 4.9. Für die Modellierung wurde STANMOD verwendet ($R^2 = 0,964$ für Reporting-NP Typ B und $R^2 = 0,974$ für Mikroemulsions-NP). Auffällig ist dabei die

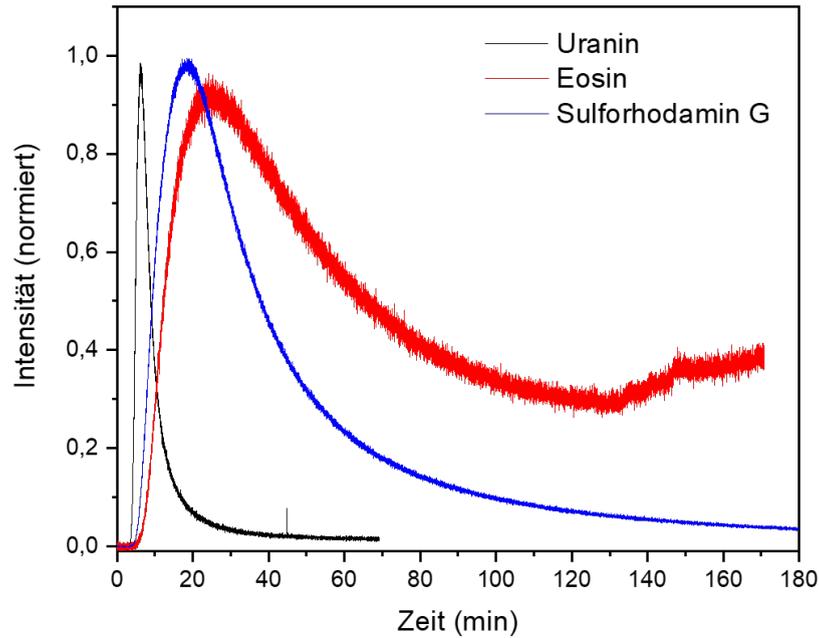


Abbildung 4.26: Durchbruchkurven Uranin und Eosin durch mittelkörnigen Sand.

deutlich erhöhte Durchbruchgeschwindigkeit den Nanopartikeln Typ B im Vergleich zu den Mikroemulsions-Nanopartikeln. Dies spricht für eine Wahl eines deutlich schnelleren Fließweges durch die poröse Matrix oder eine deutlich verringerte Adsorption und folgende Remobilisierung seitens der Reporting Nanoparticle Typ B. Der Rückerhalt für die Partikel Typ B berechnete sich zu $42 \pm 2,1\%$ und zu $43 \pm 2,1\%$ für die Mikroemulsions-Nanopartikel. Dies zeigt eine ähnlich starke Depositionsrate für beide Partikeltypen. Die Rückerhalte sind geringer als die für Grobsand gemessenen Werte von $80 \pm 4,0\%$ und $73 \pm 3,7\%$ und über den gemessenen Werten für den Rückerhalt der molekularen Tracer Eosin und Sulforhodamin G im mittelkörnigen Sand. Dies zeigt, dass das Fließverhalten und der Rückerhalt von Tracern (kolloidal und molekular) stark von der durchflossenen Matrix und ihren chemischen und physikalischen Eigenschaft abhängt. Es bedarf in Zukunft weiterer Experimente mit porösen Materialien um genauere Einschätzungen über die Verwendbarkeit von Reporting Nanoparticle Tracer Typ B in unterschiedlichen Medien zu erlangen.

 Tabelle 4.9: Vergleich der gemessenen und modellierten Parameter der Durchbruchkurven von Uranin, Mikroemulsions-Nanopartikel und Reporting Nanoparticle Tracer Typ B beim Durchfluss durch die Sandsäule mit mittelkörnigem Sand und einer Durchflussrate von $2,0 \frac{m}{s}$.

	t_{min} (s)	t_{Peak} (s)	v_{max} ($10^{-3} \frac{m}{s}$)	v_{Peak} ($10^{-3} \frac{m}{s}$)	D_L ($\frac{cm \cdot cm}{min}$)	R
Uranin	186	360	2,68	1,39	45	2,8
Mikroemulsions-NP	142	277	3,52	1,80	13	1,8
Reporting-NP Typ B	86	187	5,81	2,68	22	1,3

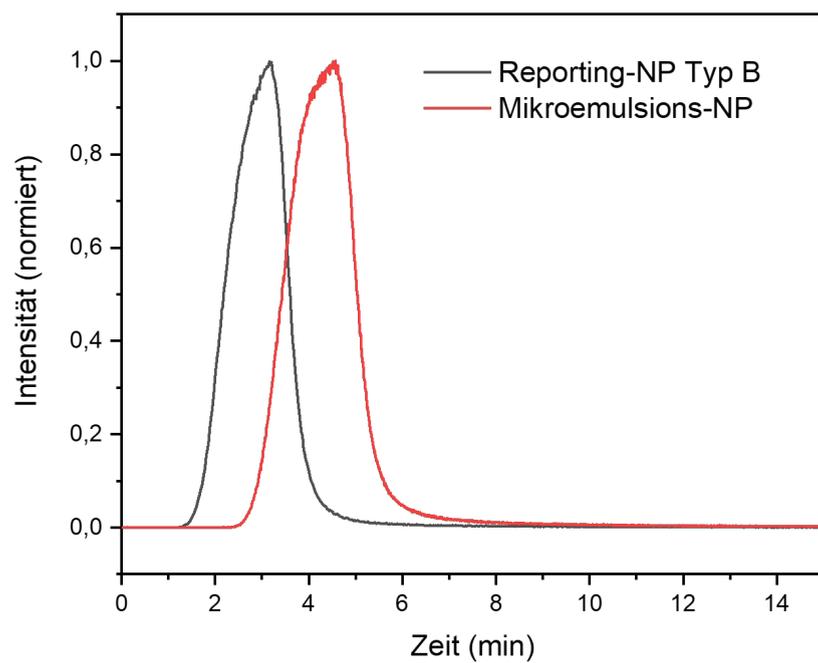


Abbildung 4.27: Durchbruchkurven von Reporting Nanoparticle Tracer Typ B und Nanopartikeln der umgekehrten Mikroemulsionstechnik durch eine 50 cm Säule mit mittelkörnigem Sand bei einer Durchflussrate von $2,0 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Dabei ist vor allem die erhöhte Geschwindigkeit der Partikel Typ B im Vergleich zu den Mikroemulsions-Nanopartikeln auffällig.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Kontext des Klimawandels und dem Wechsel von einem fossil-nuklearen zu einem CO₂-neutralen, erneuerbaren Energiesystem spielt die Geothermie eine wichtige Rolle. Für einen flächendeckenden Ausbau bedarf es jedoch der Entwicklung neuer Techniken und Methoden zur Charakterisierung und Exploration der unterirdischen Reservoirs. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dafür ein neues Werkzeug in Form eines thermoresponsiven Tracers, auf Grundlage der von Prof. Dr. Thomas Schimmel (APH-KIT) konzipierten Reporting Nanoparticle Tracer (RNT), entwickelt. Dieser auf Nanopartikeln basierende Tracer könnten in Zukunft durch Injektionsbohrungen in die unzugänglichen Aquifere eingebracht werden und dort die erlebten Temperaturen aufzeichnen. Bei der Rückgewinnung an einer Förderbohrung können so neue Informationen über die Temperaturen in den teils kilometertiefen Reservoirs gewonnen werden. Diese zuvor unzugängliche Information ist von großer Wichtigkeit um neue Reservoirs wirtschaftlich und effizient zu erschließen. Zudem kann über die fortwährende Kontrolle der Temperaturverteilung bei bestehenden Installationen ein langer und wirtschaftlicher Betrieb gesichert werden.

Die Funktionsweise der Thermo-Reporting Nanoparticle Tracer basiert dabei auf dem Konzept von Prof. Dr. Thomas Schimmel (APH-KIT) eines bifunktionalen Kern-Schale-SiO₂-Nanopartikels mit einer responsiven Hülle. Im Inneren der SiO₂-Matrix wird eine fluoreszierende Tinte eingebettet, welche als Signal- und Referenzfunktion (*ref*) dient. Dieses Signal ist stabil gegenüber äußeren Einflüssen und erlaubt durch die Fluoreszenz bei der Messung eine eindeutige Identifizierung und die Bestimmung der Tracerkonzentration. In den Poren der mesoporösen Schale befindet sich eine weitere fluoreszierende Tinte, welche durch eine Paraffin-Hülle vor dem Entweichen in das umliegende Fluid gehindert wird. Das Fluoreszenzsignal dieser zweiten Tinte dient der Reporting-Funktion (*rep*). Solange die Paraffin-Hülle besteht, ändert sich das Verhältnis *rep/ref* des Reporting- und Referenzsignals der beiden Tinten nicht. Werden Temperaturen über dem spezifischen Schmelzpunkt der Paraffin-Hülle erreicht, wird die Hülle zerstört und die Tracer aktiviert. Dies führt zu einem irreversiblen Entweichen der Tinte aus den Poren der Schale und somit auch zu einer Änderung des fluoreszierenden Reporting-Signals durch verminderte Fluoreszenzlösung und höhere Quantenausbeute. Das Verhältnis *rep/ref* ändert sich. Eine Messung des Fluoreszenzsignals der beiden Tinten erlaubt so eine Bestimmung ob in der Vergangenheit eine für das gewählte Paraffin spezifische Schwellentemperatur überschritten wurde. Eine Kombination aus Tracern mit unterschiedlichen Paraffinhüllen kann dann Auskünfte über das erlebte Temperaturprofil geben.

In der vorliegenden Arbeit werden drei Entwicklungsschritte des Thermo-Reporting Nanoparticle Tracers vorgestellt. Dabei handelt es sich um die Partikel Typ 0, Typ A und Typ B. Jeder dieser Schritte baut dabei auf den gewonnen Erkenntnissen bei der Entwicklung seines Vorgängers auf und versucht Unzulänglichkeiten zu überwinden.

Die Reporting Nanoparticle Tracer Typ 0 bestehen aus mesoporösen Partikeln ohne inneren Kern. Die Referenzfarbe Rhodamin B wird direkt in die mesoporöse SiO₂-Matrix bei der Synthese eingebettet. Die Poren werden mit Uranin befüllt und das Partikel mit der Paraffinhülle umschlossen. Die Anlagerung des Paraffins geschieht aufgrund einer vorherigen Silanisierung der Partikeloberfläche. Eine Messung des Verhältnis rep/ref vor und nach dem Aufheizen einer Partikelsuspension ergab eine Änderung von 1,5. Dies erlaubt eine klare Bestimmung von aktivierten Partikeln. Dabei zeigte sich jedoch auch eine Tendenz der Leckage der Referenzfarbe in das umliegende Fluid.

Die Reporting Nanoparticle Tracer Typ A umgehen dieses Leckageproblem durch die Bildung eines dichten inneren SiO₂-Kerns, welcher von einer mesoporösen Schale umschlossen ist. Dafür wurde eine *one-pot-synthesis* entwickelt, bei der die fluoreszierende Farbe Ru(bpy)₃²⁺ in den Kern eingebettet wird. Es folgt eine Befüllung der mesoporösen Schale mit der fluoreszierenden Farbe Safranin O bevor eine Umhüllung mit Paraffin diese in den Poren einschließt. In-situ Heizexperimente an den funktionalisierten Kern-Schale-Hülle Partikeln zeigten einen bis zu dreißigfachen Anstieg des Verhältnis rep/ref von aktivierten Partikeln. Ebenfalls wurden in-situ Heizexperimente durchgeführt, bei denen die Partikelsuspensionen auf knapp unterhalb ihres Schmelzpunktes und knapp oberhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt wurden. Auch hier ließ sich klar zwischen den Partikeln unterscheiden. Bei Experimenten mit veränderten pH-Werten und Salzkonzentrationen zeigten die Tracer sich sehr stabil gegenüber diesen Änderungen und behielten ihre Funktionalität. Eine Untersuchung mit REM und DLS zeigte jedoch eine Tendenz zur starken Größendispersion und der Bildung von mikroskopischen SiO₂-Strukturen, welche beim Einsatz als Tracer problematisch wären.

Bei der Entwicklung der Reporting Nanoparticle Tracer Typ B wurde daher der Syntheseweg gegenüber Typ A verändert. Dazu wurde anstelle der *one-pot-synthesis* eine getrennte Synthese eines dichten SiO₂-Kerns, gefolgt von einer getrennten Synthese der Schale auf diese Kerne entwickelt. Für die Verwendung als Kern wurden verschiedene Synthesansätze auf ihr Potential untersucht, von denen zwei in dieser Arbeit vorgestellt werden. Es handelt sich dabei um Synthesen basierend auf einem Stöber-Prozess und einer umgekehrten Mikroemulsionstechnik. Die Stöber-Technik bietet dabei den Vorteil einer kontrollierbaren Größenvariation der synthetisierten Partikel zwischen 100 – 800 nm. Die Deposition einer fluoreszierenden Farbe (Ru(bpy)₃²⁺) während der Synthese erfolgt jedoch unzureichend. Bei der Synthese basierend auf der umgekehrten Mikroemulsionstechnik ist die Depositionsrate höher, dafür erlaubt sie nur eine Größenvariation unterhalb von 100 nm. Aufgrund der erhöhten Fluoreszenz wurden diese Partikel als Kern für die Reporting Nanoparticle Tracer Typ B gewählt und auf ihre Stabilität unter erhöhter Temperatur und Druck in einem Autoklaven untersucht. Dabei zeigte sich die Fluoreszenzemission der Kernpartikel auch unter 200 °C und 15,5 bar stabil. Die Synthese der mesoporösen Schale um die Kerne basiert auf einer getrennten Herstellung einer mizellenbildenden Lösung vor der Synthese. Dies

verhinderte die Agglomeration und das Zusammenwachsen der Kerne während der Schalen-Synthese sowie die Bildung neuer Nanopartikel. Die Funktionalisierung erfolgt erneut durch Befüllen der Poren mit Safranin O und dem Umschließen mit einer Paraffinhülle.

In-situ Heizexperimente an den Reporting Nanoparticle Tracer Typ B zeigten einen Anstieg des Verhältnis rep/ref um das sechsfache beim überschreiten der Schmelztemperatur. Bei Experimenten mit Suspensionen in Thermalwasser wiesen die Partikel eine hohe Stabilität des Verhältnisses rep/ref im nicht aktivierten Zustand über sieben Tage auf. Eine Untersuchung mittels REM und DLS zeigte eine schmale Größendispersion und kein Auftreten von Mikrostrukturen.

Um erste Ergebnisse zum Fließverhalten der entwickelten Nanopartikel-Tracer zu erhalten wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Durchflusstestsystem konzipiert und gebaut, welches eine Injektion von Tracern bei kontinuierlichen Durchfluss durch ein poröses Medium erlaubte. Als poröses Medium diente dabei mittelkörniger und grobkörniger Quarzsand (Permeabilität von $K = 4,62 * 10^{-11} \text{ m}^2$ und $K = 2,12 * 10^{-10} \text{ m}^2$), welcher neben Quarz auch einen Anteil an Feldspaten aufwies.

Um eine Vergleichsmöglichkeit zu erhalten, wurden neben den Reporting Nanoparticle Tracern Typ A und Typ B auch die häufig verwendeten molekularen Tracer Uranin, Eosin und Sulforhodamin G getestet sowie die für Typ B synthetisierten Kernpartikel der Stöber- und Mikroemulsionssynthese. Dabei zeigte sich für die Nanopartikel die erwartete verringerte Dispersion beim Durchfluss gegenüber den molekularen Tracern. Die Durchbruchkurven wurden mittels Computermodellierung (STANMOD) analysiert und der Rückerhalt nach dem Durchfluss bestimmt. Dabei zeigten sich die molekularen Tracer Eosin und Sulforhodamin G aufgrund einer starken Retention und Tailings als ungeeignet für das getestete System. Experimente mit den Nanopartikeln der umgekehrten Mikroemulsion unter erhöhter Salzkonzentration zeigten die nach der DLVO-Theorie vorhergesagten Agglomerationen und reduzierten Rückerhalte. Dies konnte jedoch durch die Zugabe von Additiven unterdrückt werden. Durchflussversuche mit den Stöber-Technik-Nanopartikeln fanden einen verringerten Rückerhalt gegenüber der um eine Potenz kleineren Mikroemulsions-Nanopartikeln.

Bei Experimenten mit Reporting Nanoparticle Tracer Typ A zeigte sich ein geringer Rückerhalt von $17 \pm 0,9 \%$ beim Durchfluss durch das Gobsand-Medium, welcher auf die starke Größendispersion der Partikel zurückzuführen ist. Zum Test der Funktionsweise der Partikel fanden Injektionen mit zuvor aktivierten und nicht aktivierten Suspensionen statt. Dabei zeigte sich eine Änderung um das fünffache des Verhältnisses rep/ref und ermöglicht so eine klare Unterscheidung zwischen Partikel welche zuvor ihre Temperaturschwelle überschritten hatten und Partikel die dies nicht taten. Bei den weiterentwickelten Reporting Nanoparticle Tracern Typ B erhöhte sich der Rückerhalt auf $81 \pm 4 \%$ beim Durchfluss durch Gobsand. Damit wiesen die funktionalisierten hydrophoben Partikel Typ B einen höheren Rückerhalt auf als die reinen Kern-SiO₂-Nanopartikel (Rückerhalt von $44 \pm 2 \%$ für Stöber-NP und $73 \pm 4 \%$ für Mikroemulsions-NP). Bei Injektionen mit zuvor aktivierten Reporting Nanoparticle Typ B zeigte sich eine Änderung des Verhältnisses rep/ref um das 1,5-fache zu nicht-aktivierten Partikeln, was eine klare Unterscheidung erlaubt. An Typ B-Tracern wurden zudem Experimente mit Thermalwasser durchgeführt, da der zukünftige

Einsatzbereich der Tracer in Reservoiren mit erhöhter Salinität liegt. Dabei zeigte sich eine Erhöhung des Rückerhalts auf das 1,1-fache gegenüber Injektionen in vollentsalztes Wasser. Experimente am mittelkörnigen Sand ergaben aufgrund des verengten Porenraums und erhöhter Partikel-Sand-Interaktion eine Reduktion des Rückerhalts auf $42 \pm 2\%$, was dennoch deutlich über dem Rückerhalt der getesteten konventionellen molekularen Tracern Eosin und Sulforhodamin G lag.

In dieser Arbeit wurde ein „proof-of-concept“ für die Reporting Nanoparticle Tracers in Form der Temperaturdetektion im Labormaßstab und in einfachen simulierten geothermischen Umgebungen geliefert und das Fließverhalten der kolloidalen Tracer durch mesopore Medien untersucht. Die zukünftige Forschung an Reporting Nanoparticle Tracers kann in mehrere Bereiche aufgeteilt werden. Zum einen Bedarf es weitere Durchflusseexperimente an verschiedenen porösen und geklüfteten Medien um die Funktionalität der Partikel in verschiedenen Umgebungen zu testen. Vor allem Experimente an beheizten Durchflusssystemen, bei denen die Aktivierung der Tracer während ihres Flusses durch das poröse Medium erfolgen, sind erforderlich. Der darauf folgende Schritt ist die Einbringung der Tracer in ein reales Reservoir. Unterschiedliche porösen Medien weisen unterschiedliche Zeta-Potentiale auf. Diese haben einen großen Einfluss auf das Fließverhalten der Partikel, weshalb eine Änderung des Zeta-Potentials der Partikel (Verstärkung oder Abschwächung während der Synthese oder durch Additive) und die Auswirkungen auf das Fließverhalten untersucht werden sollte.

Zukünftig könnte ebenfalls die Detektion der Partikel durch eine verstärkte Deposition (anderer) fluoreszierender Moleküle verbessert werden oder durch die Einbringung ferromagnetischer Stoffe in die Partikel die Möglichkeit geschaffen werden, die Konzentration der Partikel vor der Messung durch Magnetfelder anzureichern.

Des Weiteren könnte durch ein Wechsel zu gekühlten Laborgeräten die Tracer auf einen Temperaturbereich zwischen $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erweitert werden. Dies würde sie für die Temperaturkontrolle von Trinkwasser und Kühlsystemen interessant machen. Der dritte und größte Forschungsbereich ist die Erweiterung der zu charakterisierenden Parameter. Durch Verwendung einer auf andere Parameter sensitive Hülle kann das Prinzip der Reporting Nanoparticle Tracer auf weitere Charakteristiken wie pH-Werte, Druck, biologische Konditionen (z.B. das Auftreten bestimmter Enzyme), Redoxpotentiale, Strahlung, Magnetfelder oder dem Auftreten von Öl oder bestimmter Metallionen erweitert werden. Dafür können Porenblocker wie gepfropfte oder adsorbierte Polymere, welche unter externen Stimuli aufschwellen, schrumpfen oder sich abwickeln und expandieren, dienen. Proteine, Quantenpunkte, Polysaccharide oder DNA-Konstrukte können ebenfalls als Porenblocker in Betracht gezogen werden.

6. Appendix

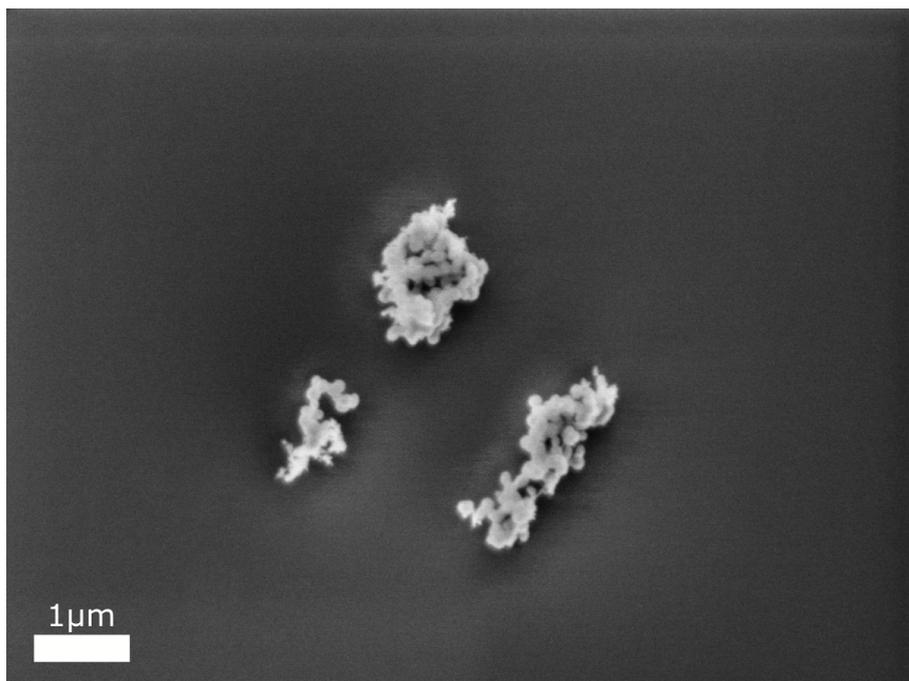


Abbildung 6.1: REM-Aufnahme von Siliciumdioxidstrukturen im Mikrometerbereich die bei der Synthese der Reporting Nanoparticle Tracer Typ A neben den Nanopartikeln auftraten.

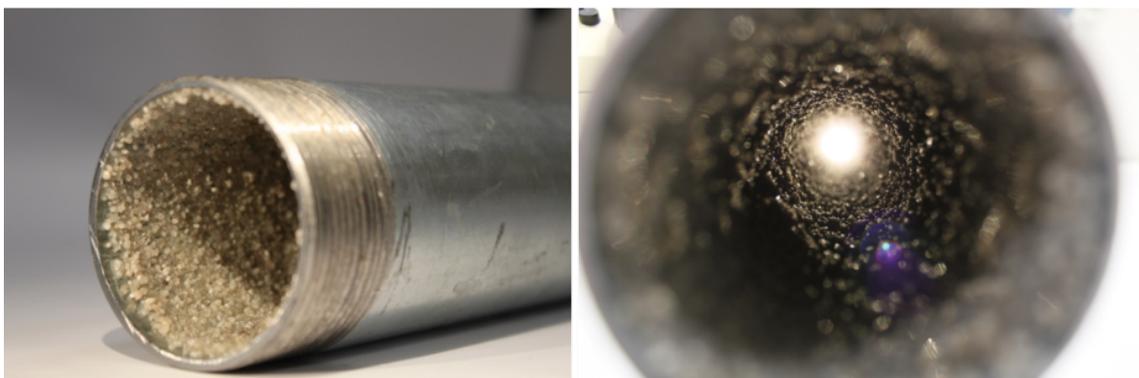


Abbildung 6.2: Die Wände der verzinkten Stahlrohre wurde vor dem Befüllen mittels Epoxidharz mit Sand beschichtet.

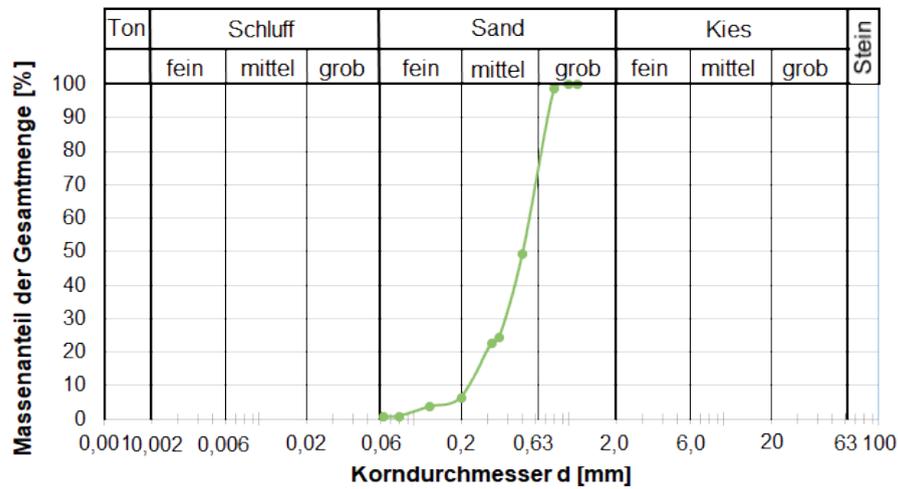


Abbildung 6.3: Siebkurve für den verwendeten mittelkörnigen Sand. Es zeigt sich $d_{10} = 0,23$ mm, $d_{30} = 0,35$ mm, $d_{50} = 0,50$ mm, $d_{90} = 0,71$ mm und ein Anteil von 6% von Körnern mit einem Durchmesser kleiner 0,2 mm (Feinsand).

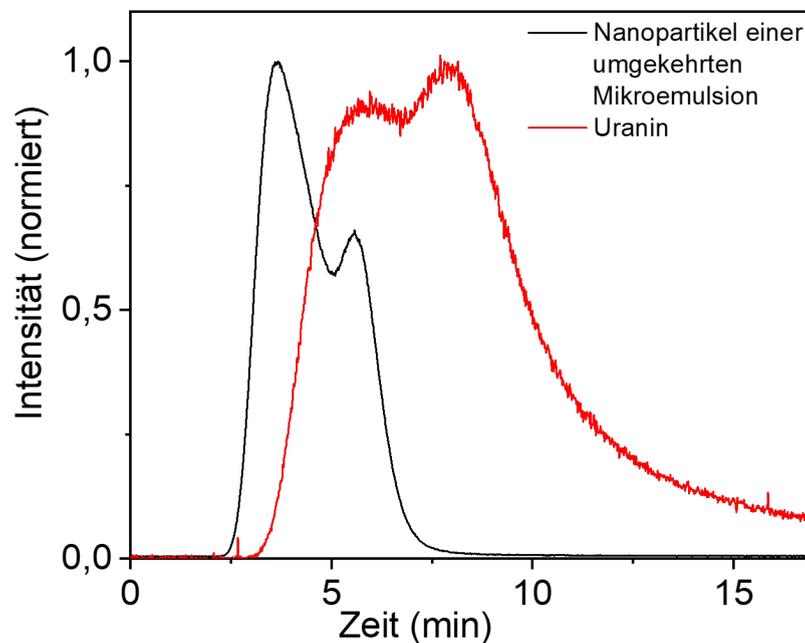


Abbildung 6.4: Durchbruchskurven von Uranin und Nanopartikeln in einer unzureichend verdichteten Sandsäule. Es zeigt sich deutlich eine Überlagerung mindestens zweier distinktiver Fließwege.



Abbildung 6.5: Verbindungsstück zur Sandsäule mit Nylon Mesh anstelle des Sinterglases

Die C_{Peak} – Methode

Mittels der C_{Peak} – Methode lässt sich der dimensionslose Dispersionsparameter $\frac{D_L}{v_{Mittel} * x}$ abschätzen [141]. D_L ist hierbei der longitudinale Dispersionskoeffizient und x die durchflossene Strecke. Bei der C_{Peak} – Methode wird dabei der Zeitpunkt der maximalen Konzentration und die beiden Zeitpunkte t_1 und t_2 halber Konzentration des auf- und absteigenden Astes genutzt. Damit lassen sich

$$\varphi_1 = \frac{t_{Peak}}{t_1} \quad (6.1)$$

$$\varphi_2 = \frac{t_{Peak}}{t_2} \quad (6.2)$$

für die beiden Äste berechnen, welche dann in die folgende Gleichung eingesetzt werden:

$$\frac{D_L}{v_{Mittel} * x} = \frac{(1 - \varphi)^2}{4 * \sqrt{\varphi [\ln(2 * \varphi^2) + 2(1 - \varphi)] * [\varphi * \ln(2 * \varphi^2) + 2 * (1 - \varphi)]}} \quad (6.3)$$

Die berechneten Parameter der beiden Äste werden dann im Anschluss gemittelt und ergeben so eine Abschätzung des Dispersionsparameters. Dieser Parameter ist ein Formfaktor zur Charakterisierung der Kurvenform (Asymmetrie) und das Inverse der Péclet-Zahl [147].

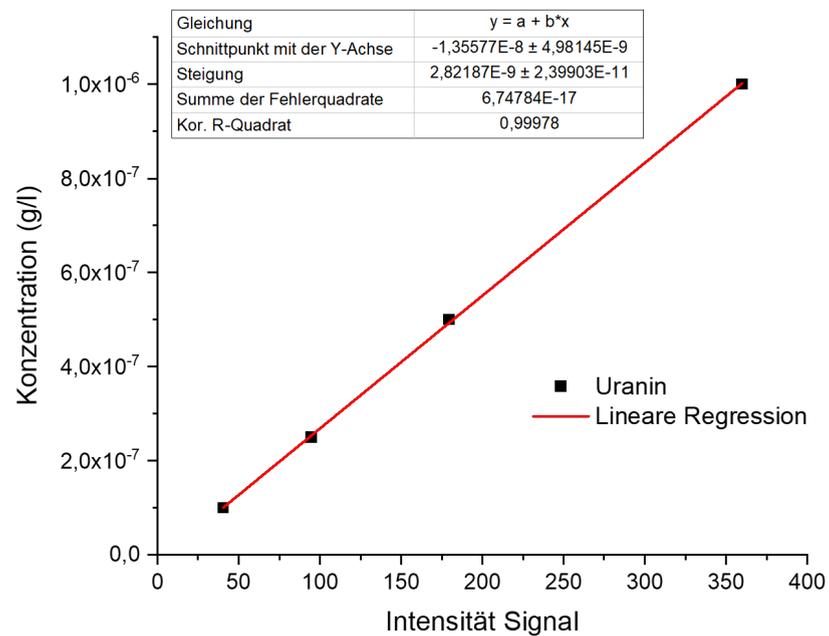


Abbildung 6.6: Konzentrationskurve Uranin

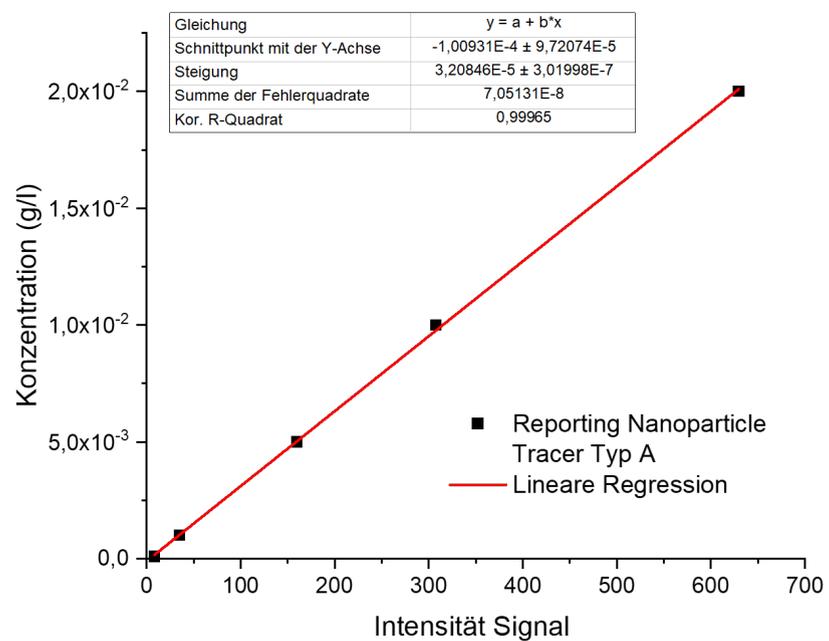


Abbildung 6.7: Konzentrationskurve Reporting Nanoparticle Tracer Typ A

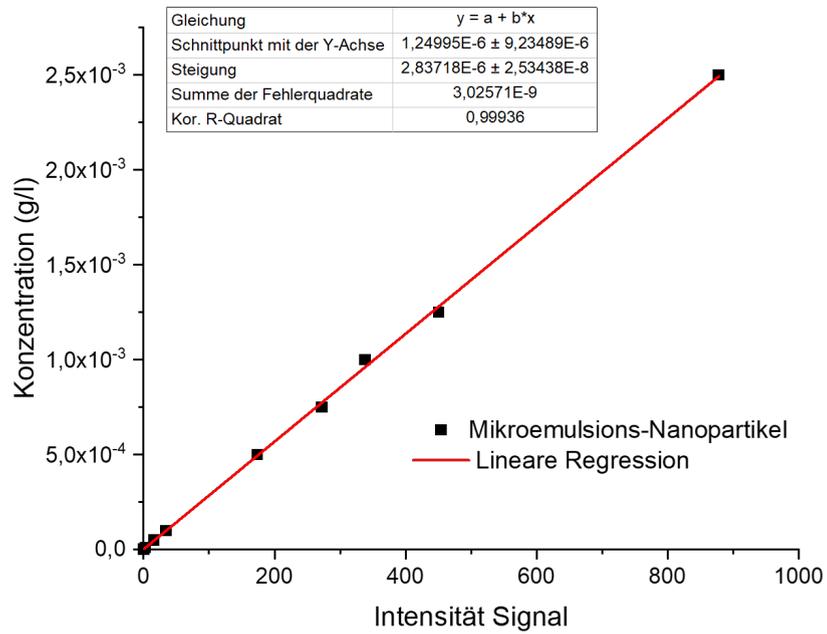


Abbildung 6.8: Konzentrationskurve der Mikroemulsions-Nanopartikel

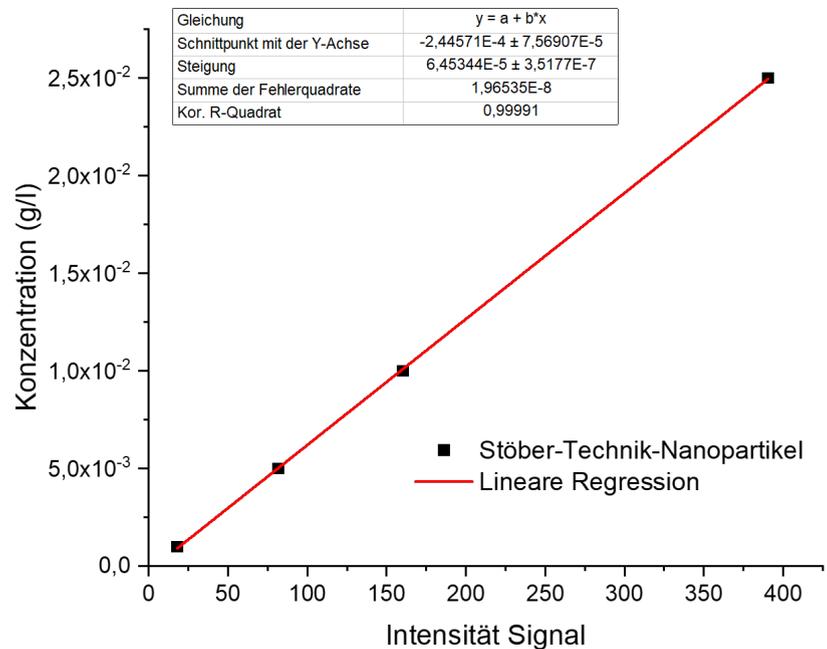


Abbildung 6.9: Konzentrationskurve Stöber-Technik-Nanopartikel

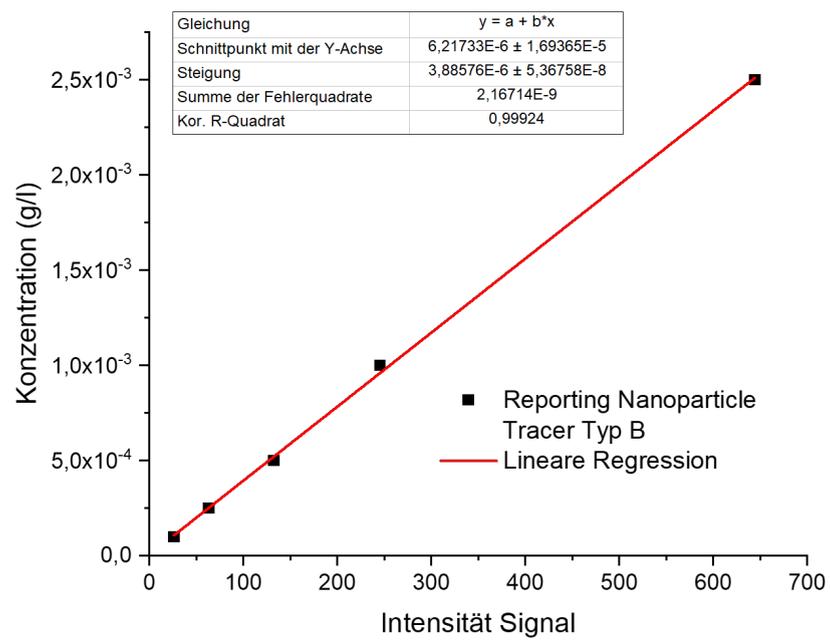


Abbildung 6.10: Konzentrationskurve Reporting Nanoparticle Tracer Typ B

Literaturverzeichnis

- [1] Harry Hoffmann and Götz Uckert. Die un-initiative> nachhaltige energie für alle<. *Vereinte Nationen: German Review on the United Nations*, 62(3):119–124, 2014.
- [2] International Energy Agency. *Technology Roadmap: Geothermal Heat and Power*. OECD Publishing, 2011.
- [3] Malavosklish Bikram and Jennifer L West. Thermo-responsive systems for controlled drug delivery. *Expert opinion on drug delivery*, 5(10):1077–1091, 2008.
- [4] Ian Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax, and Catherine Higgitt. The lycurgus cup — a roman nanotechnology. *Gold bulletin*, 40(4):270–277, 2007.
- [5] CG Granqvist, RA Buhrman, J Wyns, and AJ Sievers. Far-infrared absorption in ultrafine al particles. *Physical Review Letters*, 37(10):625, 1976.
- [6] Tyozi Uyeda, Chikara Hayashi, and Akira Tasaki. *Ultra-fine particles: exploratory science and technology*. Elsevier, 1995.
- [7] Michael F Hochella, Steven K Lower, Patricia A Maurice, R Lee Penn, Nita Sahai, Donald L Sparks, and Benjamin S Twining. Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems. *Science*, 319(5870):1631–1635, 2008.
- [8] Nicholas S Wigginton, Kelly L Haus, and Michael F Hochella Jr. Aquatic environmental nanoparticles. *Journal of environmental monitoring*, 9(12):1306–1316, 2007.
- [9] Roy M Harrison, A Rob MacKenzie, Hongming Xu, Mohammed S Alam, Irina Nikolova, Jian Zhong, Ajit Singh, Soheil Zeraati-Rezaei, Christopher Stark, David CS Beddows, et al. Diesel exhaust nanoparticles and their behaviour in the atmosphere. *Proceedings of the Royal Society A*, 474(2220):20180492, 2018.
- [10] Horst-Günter Rubahn. *Nanophysik und Nanotechnologie*. Springer, 2002.
- [11] Sajjad Amirkhanlou, Mostafa Ketabchi, and Nader Parvin. Nanocrystalline/nanoparticle zno synthesized by high energy ball milling process. *Materials letters*, 86:122–124, 2012.
- [12] Roger Mueller, Lutz Mädler, and Sotiris E Pratsinis. Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis. *Chemical Engineering Science*, 58(10):1969–1976, 2003.
- [13] Haihua Wu, Rong Yang, Baomin Song, Qiuse Han, Jingying Li, Ying Zhang, Yan Fang, Reshef Tenne, and Chen Wang. Biocompatible inorganic fullerene-like molybdenum disulfide nanoparticles produced by pulsed laser ablation in water. *ACS nano*, 5(2):1276–1281, 2011.

-
- [14] M Raffi, Abdul K Rumaiz, MM Hasan, and S Ismat Shah. Studies of the growth parameters for silver nanoparticle synthesis by inert gas condensation. *Journal of Materials Research*, 22(12):3378–3384, 2007.
- [15] Norma Yadira Mendoza Gonzalez, Mbark El Morsli, and Pierre Proulx. Production of nanoparticles in thermal plasmas: a model including evaporation, nucleation, condensation, and fractal aggregation. *Journal of thermal spray technology*, 17(4):533–550, 2008.
- [16] Benoit Richard, Jean-Luc Lemyre, and Anna M Ritcey. Nanoparticle size control in microemulsion synthesis. *Langmuir*, 33(19):4748–4757, 2017.
- [17] Ibrahim Khan, Khalid Saeed, and Idrees Khan. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7):908–931, 2019.
- [18] Saba Hasan. A review on nanoparticles: their synthesis and types. *Research Journal of Recent Sciences*, 2277:2502, 2015.
- [19] Peerzada Gh Jeelani, Prajakta Mulay, Rajesh Venkat, and C Ramalingam. Multifaceted application of silica nanoparticles. a review. *Silicon*, pages 1–18, 2019.
- [20] M Vallet-Regi, A Ramila, RP Del Real, and J Pérez-Pariente. A new property of mcm-41: drug delivery system. *Chemistry of Materials*, 13(2):308–311, 2001.
- [21] Ying Wang, Qinfu Zhao, Ning Han, Ling Bai, Jia Li, Jia Liu, Erxi Che, Liang Hu, Qiang Zhang, Tongying Jiang, et al. Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 11(2):313–327, 2015.
- [22] Reema Narayan, Usha Y Nayak, Ashok M Raichur, and Sanjay Garg. Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances. *Pharmaceutics*, 10(3):118, 2018.
- [23] Werner Stöber, Arthur Fink, and Ernst Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 26(1):62–69, 1968.
- [24] A Van Blaaderen, J Van Geest, and A Vrij. Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: particle formation and growth mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 154(2):481–501, 1992.
- [25] Mohamed M Elsutohy, Amjad Selo, Veeren M Chauhan, Saul JB Tendler, and Jonathan W Aylott. Enhanced distance-dependent fluorescence quenching using size tuneable core shell silica nanoparticles. *RSC advances*, 8(62):35840–35848, 2018.
- [26] Victor K LaMer and Robert H Dinegar. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11):4847–4854, 1950.
- [27] GH Bogush and CF Zukoski Iv. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 142(1):1–18, 1991.
- [28] VM Masalov, NS Sukhinina, EA Kudrenko, and GA Emelchenko. Mechanism of formation and nanostructure of stöber silica particles. *Nanotechnology*, 22(27):275718, 2011.

- [29] Rahul P Bagwe, Chaoyong Yang, Lisa R Hilliard, and Weihong Tan. Optimization of dye-doped silica nanoparticles prepared using a reverse microemulsion method. *Langmuir*, 20(19):8336–8342, 2004.
- [30] Batoul Ahmed-Omer, Johan C Brandt, and Thomas Wirth. Advanced organic synthesis using microreactor technology. *Organic & biomolecular chemistry*, 5(5):733–740, 2007.
- [31] FJ Arriagada and Kwadwo Asare Osseo-Asare. Synthesis of nanometer-sized silica by controlled hydrolysis in reverse micellar systems. In *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, pages 81–89. CRC Press, 2005.
- [32] J Scott Beck, JC Vartuli, W Jelal Roth, ME Leonowicz, CT Kresge, KD Schmitt, CTW Chu, D Hm Olson, EW Sheppard, SB McCullen, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27):10834–10843, 1992.
- [33] Qiang Cai, Zhong-Sheng Luo, Wen-Qin Pang, Yu-Wei Fan, Xi-Hua Chen, and Fu-Zhai Cui. Dilute solution routes to various controllable morphologies of mcm-41 silica with a basic medium. *Chemistry of materials*, 13(2):258–263, 2001.
- [34] Karin Moeller, Johannes Kobler, and Thomas Bein. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica. *Advanced Functional Materials*, 17(4):605–612, 2007.
- [35] Keisei Suzuki, Kenichi Ikari, and Hiroaki Imai. Synthesis of silica nanoparticles having a well-ordered mesostructure using a double surfactant system. *Journal of the American Chemical Society*, 126(2):462–463, 2004.
- [36] Narayan Ch Das, Hu Cao, Helmut Kaiser, Garfield T Warren, Joseph R Gladden, and Paul E Sokol. Shape and size of highly concentrated micelles in ctab/nasal solutions by small angle neutron scattering (sans). *Langmuir*, 28(33):11962–11968, 2012.
- [37] Zhifeng Yi, Ludovic F Dumée, Christopher J Garvey, Chunfang Feng, Fenghua She, James E Rookes, Stephen Mudie, David M Cahill, and Lingxue Kong. A new insight into growth mechanism and kinetics of mesoporous silica nanoparticles by in situ small angle x-ray scattering. *Langmuir*, 31(30):8478–8487, 2015.
- [38] Naiara I Vazquez, Zoilo Gonzalez, Begona Ferrari, and Yolanda Castro. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol–gel as nanocontainer for future drug delivery applications. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(3):139–145, 2017.
- [39] Derrick Tarn, Carlee E Ashley, MIN Xue, Eric C Carnes, Jeffrey I Zink, and C Jeffrey Brinker. Mesoporous silica nanoparticle nanocarriers: biofunctionality and biocompatibility. *Accounts of chemical research*, 46(3):792–801, 2013.
- [40] CT Kresge, ME Leonowicz, W Jelal Roth, JC Vartuli, and JS Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397):710–712, 1992.
- [41] Ralf Schmidt, Michael Stöcker, Eddy Hansen, Duncan Akporiaye, and Ole Henrik Ellestad. Mcm-41: a model system for adsorption studies on mesoporous materials. *Microporous Materials*, 3(4-5):443–448, 1995.

- [42] Qisheng Huo, David I Margolese, Ulrike Ciesla, Dirk G Demuth, Pingyun Feng, Thurman E Gier, Peter Sieger, Ali Firouzi, and Bradley F Chmelka. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chemistry of Materials*, 6(8):1176–1191, 1994.
- [43] Christoph Neukum and Rafiq Azzam. Transport von Kolloiden durch wassergesättigte, geklüftet poröse Medien am Beispiel von synthetischem nanopartikulärem Silber. Technical report, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik, 2013.
- [44] Mohammed Alaskar. In-situ multifunctional nanosensors for fractured reservoir characterization. Technical Report SGP-TR-203, Stanford University - Geothermal program, <https://geothermal.stanford.edu/publications>, 2013.
- [45] Thilo Hofmann, Thomas Baumann, Tobias Bundschuh, Frank vd Kammer, Andrew Leis, Daniel Schmitt, Thorsten Schäfer, Jürgen Thieme, Kai-Uwe Totsche, and Harald Zänker. Aquatische Kolloide I: Eine Übersichtsarbeit zur Definition, zu Systemen und zur Relevanz. *Grundwasser*, 8(4):203–212, 2003.
- [46] Hélène F Lecoanet, Jean-Yves Bottero, and Mark R Wiesner. Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Environmental science & technology*, 38(19):5164–5169, 2004.
- [47] Deb P Jaisi, Navid B Saleh, Ruth E Blake, and Menachem Elimelech. Transport of single-walled carbon nanotubes in porous media: filtration mechanisms and reversibility. *Environmental science & technology*, 42(22):8317–8323, 2008.
- [48] Benjamin Espinasse, Ernest M Hotze, and Mark R Wiesner. Transport and retention of colloidal aggregates of c60 in porous media: Effects of organic macromolecules, ionic composition, and preparation method. *Environmental science & technology*, 41(21):7396–7402, 2007.
- [49] Kurt D Pennell, Jed Costanza, and Yonggang Wang. Transport and retention of nanomaterials in porous media. *Nanoscience and nanotechnology: Environmental and health impacts*, pages 91–106, 2008.
- [50] Kuan-Mu Yao, Mohammad T Habibian, and Charles R O’Melia. Water and waste water filtration. concepts and applications. *Environmental science & technology*, 5(11):1105–1112, 1971.
- [51] Lixia Chen and Tohren CG Kibbey. Transport of nanomaterials in unsaturated porous media. In *Nanoscience and Nanotechnology: Environmental and Health Impacts*, pages 107–131. John Wiley & Sons Inc New Jersey, 2008.
- [52] Jonathan Brant, Helene Lecoanet, and Mark R Wiesner. Aggregation and deposition characteristics of fullerene nanoparticles in aqueous systems. *Journal of Nanoparticle Research*, 7(4):545–553, 2005.
- [53] Jing Fang, Xiao-quan Shan, Bei Wen, Jin-ming Lin, and Gary Owens. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Environmental pollution*, 157(4):1101–1109, 2009.
- [54] Omer Sagee, Ishai Dror, and Brian Berkowitz. Transport of silver nanoparticles (agnps) in soil. *Chemosphere*, 88(5):670–675, 2012.

- [55] Qi Liu, Zhonghao Sun, and J Carlos Santamarina. Transport and adsorption of silica nanoparticles in carbonate reservoirs: A sand column study. *Energy & Fuels*, 33(5):4009–4016, 2019.
- [56] DH Cumbie and LD McKay. Influence of diameter on particle transport in a fractured shale saprolite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 37(1-2):139–157, 1999.
- [57] P Vilks, LH Frost, and DB Bachinski. Field-scale colloid migration experiments in a granite fracture. *Journal of Contaminant Hydrology*, 26(1-4):203–214, 1997.
- [58] Nadine Göppert and Nico Goldscheider. Solute and colloid transport in karst conduits under low-and high-flow conditions. *Groundwater*, 46(1):61–68, 2008.
- [59] Peter William Atkins and Julio de Paula. Physical chemistry, oxford university press. *United Kingdom*, page 995, 1990.
- [60] Geoffrey Ingram Taylor. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 219(1137):186–203, 1953.
- [61] John H Kessler and James R Hunt. Dissolved and colloidal contaminant transport in a partially clogged fracture. *Water resources research*, 30(4):1195–1206, 1994.
- [62] Qinghuai Zheng, Sarah E Dickson, and Yiping Guo. Differential transport and dispersion of colloids relative to solutes in single fractures. *Journal of colloid and interface science*, 339(1):140–151, 2009.
- [63] Scott C James and Constantinos V Chrysikopoulos. Effective velocity and effective dispersion coefficient for finite-sized particles flowing in a uniform fracture. *Journal of colloid and interface science*, 263(1):288–295, 2003.
- [64] Edson C Wendland. *Numerische Simulation von Strömung und hochadvektivem Stofftransport in geklüftetem, porösen Medium*. na, 1996.
- [65] Nathalie Tufenkji and Menachem Elimelech. Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive dlvo interactions. *Langmuir*, 20(25):10818–10828, 2004.
- [66] Daniel Grolimund, Menachem Elimelech, Michal Borkovec, Kurt Barmettler, Ruben Kretzschmar, and Hans Sticher. Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns. *Environmental Science & Technology*, 32(22):3562–3569, 1998.
- [67] Gerald Brezesinski and Hans-Jörg Mögel. *Grenzflächen und Kolloide: physikalisch-chemische Grundlagen; mit 3 Tabellen*. Spektrum Akad. Verlag, 1993.
- [68] Raj Rajagopalan and Paul C Hiemenz. Principles of colloid and surface chemistry. *Marcel Dekker, New-York*, 8247:8, 1997.
- [69] Jacob N Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011.
- [70] V UNFCCC. Adoption of the paris agreement. *I: Proposal by the President (Draft Decision)*, *United Nations Office, Geneva (Switzerland)*, page 32, 2015.
- [71] Ingrid Stober and Kurt Bucher. *Geothermie*. Springer, 2012.
- [72] Ronald DiPippo. Ideal thermal efficiency for geothermal binary plants. *Geothermics*, 36(3):276–285, 2007.

- [73] Fynn V Hackstein and Reinhard Madlener. Sustainable operation of geothermal power plants: why economics matters. *Geothermal Energy*, 9(1):1–30, 2021.
- [74] Janvier Domra Kana, Noël Djongyang, Danwe Raïdandi, Philippe Njandjock Nouck, and Abdouramani Dadjé. A review of geophysical methods for geothermal exploration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44:87–95, 2015.
- [75] Shyi-Min Lu. A global review of enhanced geothermal system (egs). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81:2902–2921, 2018.
- [76] Ingrid Tomac and Martin Sauter. A review on challenges in the assessment of geo-mechanical rock performance for deep geothermal reservoir development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:3972–3980, 2018.
- [77] Jeffrey B Witter, Whitney J Trainor-Guitton, and Drew L Siler. Uncertainty and risk evaluation during the exploration stage of geothermal development: A review. *Geothermics*, 78:233–242, 2019.
- [78] C Wangie. Overview of geothermal surface exploration methods. *Short Course VII for Exploration Of Geothermal Resources*, pages 1–15, 2012.
- [79] Freek van der Meer, Christoph Hecker, Frank van Ruitenbeek, Harald van der Werff, Charlotte de Wijkerslooth, and Carolina Wechsler. Geologic remote sensing for geothermal exploration: A review. *International journal of applied earth observation and geoinformation*, 33:255–269, 2014.
- [80] Cédric Schmelzbach, Stewart Greenhalgh, Fabienne Reiser, Jean-François Girard, François Bretaudeau, Laure Capar, and Adnand Bitri. Active seismic methods in geothermal exploration—a review. *Integrated Methods for Advanced Geothermal Exploration www.image-fp7.eu*, page 23, 2015.
- [81] Supri Soengkono. Airborne magnetic surveys to investigate high temperature geothermal reservoirs. *Advances in Geothermal Energy*, page 113, 2016.
- [82] Alan D Chave and Alan G Jones. *The magnetotelluric method: Theory and practice*. Cambridge University Press, 2012.
- [83] Pierrick Altwegg. *Gravimetry for geothermal exploration: methodology, computer programs and two case studies in the Swiss Molasse Basin*. Université de Neuchâtel, Faculté des sciences, 2015.
- [84] Dan Jennejohn. Research and development in geothermal exploration and drilling. *Geothermal Energy Association*, pages 1–25, 2009.
- [85] Werner Käss. *Geohydrologische Markierungstechnik*. Schweizerbart’sche Verlagsbuchhandlung, 2004.
- [86] A Knop. Über die hydrographischen Beziehungen zwischen der Donau und der Aachquelle im badischen Oberlande, 1878.
- [87] Prof. Dr. Nico Goldscheider. Tracing techniques in hydrogeology. *Vorlesung Hydrogeologie: Methoden und Anwendungen*, Ws 2017/2018.
- [88] CV Chrysikopoulos. Artificial tracers for geothermal reservoir studies. *Environmental Geology*, 22(1):60–70, 1993.

- [89] Bernard Sanjuan, Jean-Louis Pinault, Peter Rose, André Gérard, Michel Brach, Gilles Braibant, Catherine Crouzet, Jean-Claude Foucher, Anne Gautier, and Stéphane Touzelet. Tracer testing of the geothermal heat exchanger at soultz-sous-forêts (france) between 2000 and 2005. *Geothermics*, 35(5-6):622–653, 2006.
- [90] Bridget F Ayling, Robert A Hogarth, and Peter E Rose. Tracer testing at the habanero eggs site, central australia. *Geothermics*, 63:15–26, 2016.
- [91] Christian Vogt, Christian Kosack, and Gabriele Marquart. Stochastic inversion of the tracer experiment of the enhanced geothermal system demonstration reservoir in soultz-sous-forêts—revealing pathways and estimating permeability distribution. *Geothermics*, 42:1–12, 2012.
- [92] Friedrich Maier, Mario Schaffer, and Tobias Licha. Temperature determination using thermo-sensitive tracers: Experimental validation in an isothermal column heat exchanger. *Geothermics*, 53:533–539, 2015.
- [93] Jacob M Berlin, Jie Yu, Wei Lu, Erin E Walsh, Lunliang Zhang, Ping Zhang, Wei Chen, Amy T Kan, Michael S Wong, Mason B Tomson, et al. Engineered nanoparticles for hydrocarbon detection in oil-field rocks. *Energy & Environmental Science*, 4(2):505–509, 2011.
- [94] Michela Puddu, Gediminas Mikutis, Wendelin J Stark, and Robert N Grass. Submicrometer-sized thermometer particles exploiting selective nucleic acid stability. *Small*, 12(4):452–456, 2016.
- [95] Andrew Burns, Prabhuddha Sengupta, Tara Zedayko, Barbara Baird, and Ulrich Wiesner. Core/shell fluorescent silica nanoparticles for chemical sensing: towards single-particle laboratories. *Small*, 2(6):723–726, 2006.
- [96] Mohammed N Alaskar, Morgan F Ames, Steve T Connor, Chong Liu, Yi Cui, Kewen Li, Roland N Horne, et al. Nanoparticle and microparticle flow in porous and fractured media—an experimental study. *SPE Journal*, 17(04):1–160, 2012.
- [97] Mohammed Alaskar, Morgan Ames, Chong Liu, Kewen Li, and Roland Horne. Temperature nanotracers for fractured reservoirs characterization. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 127:212–228, 2015.
- [98] Damon Sutton, Norased Nasongkla, Elvin Blanco, and Jinming Gao. Functionalized micellar systems for cancer targeted drug delivery. *Pharmaceutical research*, 24(6):1029–1046, 2007.
- [99] Jayanth Panyam and Vinod Labhasetwar. Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue. *Advanced drug delivery reviews*, 55(3):329–347, 2003.
- [100] Jayanth Panyam, Sanjeeb K Sahoo, Swayam Prabha, Tom Bargar, and Vinod Labhasetwar. Fluorescence and electron microscopy probes for cellular and tissue uptake of poly (d, l-lactide-co-glycolide) nanoparticles. *International journal of pharmaceutics*, 262(1-2):1–11, 2003.
- [101] S Moein Moghimi, A Christy Hunter, and J Clifford Murray. Long-circulating and target-specific nanoparticles: theory to practice. *Pharmacological reviews*, 53(2):283–318, 2001.

- [102] Peter Rose, David Riasetto, Jacqueline Siy, Michael Bartl, Paul Reimus, Michael Mella, Kevin Leecaster, and Susan Petty. Quantum dots as tracers in geothermal and egs reservoirs. In *Proceedings, 36th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, pages 331–337, 2011.
- [103] George Redden, Mark Stone, Karen E Wright, Earl Mattson, Carl D Palmer, Harry Rollins, Mason Harrup, and Laurence C Hull. Tracers for characterizing enhanced geothermal systems. In *Proc. of Thirty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University*, 2010.
- [104] MM Saggaf et al. A vision for future upstream technologies. *Journal of Petroleum Technology*, 60(03):54–98, 2008.
- [105] Mohammed Alaskar, Morgan Ames, Chong Liu, Steve Connor, Roland Horne, Kewen Li, and Yi Cui. Smart nanosensors for in-situ temperature measurement in fractured geothermal reservoirs. In *Australian Geothermal Energy Conference*, 2011.
- [106] George Gabriel Stokes. Xxx. on the change of refrangibility of light. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (142):463–562, 1852.
- [107] Aleksander Jabłoński. Über den mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Zeitschrift für Physik*, 94(1-2):38–46, 1935.
- [108] D Wöhrle, MW Tausch, and WD Stohrer. Photochemie wiley, 1998.
- [109] Michael Kasha. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday society*, 9:14–19, 1950.
- [110] Mattias Kordel. *Fluoreszenzmessungen an gespeicherten Farbstoffmolekülonen in der Gasphase*. PhD thesis, KIT-Bibliothek, 2007.
- [111] Ernst Lippert. Dipolmoment und Elektronenstruktur von angeregten Molekülen. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 10(7):541–545, 1955.
- [112] Noboru Mataga, Yozo Kaifu, and Masao Koizumi. Solvent effects upon fluorescence spectra and the dipolemoments of excited molecules. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 29(4):465–470, 1956.
- [113] Suraj Kumar Panigrahi and Ashok Kumar Mishra. Inner filter effect in fluorescence spectroscopy: As a problem and as a solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 41:100318, 2019.
- [114] Andrew Burns, Hooisweng Ow, and Ulrich Wiesner. Fluorescent core-shell silica nanoparticles: towards “lab on a particle” architectures for nanobiotechnology. *Chemical Society Reviews*, 35(11):1028–1042, 2006.
- [115] R Atkin, Vincent SJ Craig, and Simon Biggs. Adsorption kinetics and structural arrangements of cationic surfactants on silica surfaces. *Langmuir*, 16(24):9374–9380, 2000.
- [116] S Hitz and R Prins. Influence of template extraction on structure, activity, and stability of mcm-41 catalysts. *Journal of catalysis*, 168(2):194–206, 1997.
- [117] Alfons Penzkofer and Y Lu. Fluorescence quenching of rhodamine 6g in methanol at high concentration. *Chemical physics*, 103(2-3):399–405, 1986.

- [118] Mathilde Champeau, J-M Thomassin, Thierry Tassaing, and Christine Jérôme. Drug loading of polymer implants by supercritical CO₂ assisted impregnation: A review. *Journal of controlled release*, 209:248–259, 2015.
- [119] Robert J Ahern, John P Hanrahan, Joseph M Tobin, Katie B Ryan, and Abina M Crean. Comparison of fenofibrate–mesoporous silica drug-loading processes for enhanced drug delivery. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 50(3-4):400–409, 2013.
- [120] Zhuo Guo, Xiao-Meng Liu, Lei Ma, Jian Li, Hong Zhang, Yun-Peng Gao, and Yue Yuan. Effects of particle morphology, pore size and surface coating of mesoporous silica on naproxen dissolution rate enhancement. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101:228–235, 2013.
- [121] P Horcajada, A Ramila, J Perez-Pariente, and M Vallet-Regí. Influence of pore size of mcm-41 matrices on drug delivery rate. *Microporous and Mesoporous Materials*, 68(1-3):105–109, 2004.
- [122] T Heikkilä, J Salonen, J Tuura, N Kumar, T Salmi, D Yu Murzin, MS Hamdy, G Mul, L Laitinen, Ann Marie Kaukonen, et al. Evaluation of mesoporous tcpsi, mcm-41, sba-15, and tud-1 materials as api carriers for oral drug delivery. *Drug delivery*, 14(6):337–347, 2007.
- [123] Wean Sin Cheow and Kunn Hadinoto. Self-assembled amorphous drug–polyelectrolyte nanoparticle complex with enhanced dissolution rate and saturation solubility. *Journal of colloid and interface science*, 367(1):518–526, 2012.
- [124] Ying Wang, ZhongHui Li, WenYing Zhong, Hui Li, DanKe Xu, and HongYuan Chen. Rhodamine b doped silica nanoparticle labels for protein microarray detection. *Science China Chemistry*, 53(4):747–751, 2010.
- [125] S Santra, D Dutta, and BM Moudgil. Functional dye-doped silica nanoparticles for bioimaging, diagnostics and therapeutics. *Food and Bioproducts Processing*, 83(2):136–140, 2005.
- [126] Elena Aznar, Laura Mondragón, José V Ros-Lis, Félix Sancenón, M Dolores Marcos, Ramón Martínez-Máñez, Juan Soto, Enrique Pérez-Payá, and Pedro Amorós. Finely tuned temperature-controlled cargo release using paraffin-capped mesoporous silica nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(47):11172–11175, 2011.
- [127] Bastian Rudolph, Jonathan Berson, Sebastian Held, Fabian Nitschke, Friedemann Wenzel, Thomas Kohl, and Thomas Schimmel. Development of thermo-reporting nanoparticles for accurate sensing of geothermal reservoir conditions. *Scientific reports*, 10(1):1–7, 2020.
- [128] Saad F Alkafeef, Rod J Gochin, and Alec L Smith. Measurement of the electrokinetic potential at reservoir rock surfaces avoiding the effect of surface conductivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159(2-3):263–270, 1999.
- [129] Liane M Rossi, Lifang Shi, Frank H Quina, and Zeev Rosenzweig. Stöber synthesis of monodispersed luminescent silica nanoparticles for bioanalytical assays. *Langmuir*, 21(10):4277–4280, 2005.

- [130] Lihua Zhang and Shaojun Dong. Electrogenerated chemiluminescence sensors using ru (bpy) 32+ doped in silica nanoparticles. *Analytical chemistry*, 78(14):5119–5123, 2006.
- [131] Jianan Liu, Wenbo Bu, Shengjian Zhang, Feng Chen, Huaiyong Xing, Limin Pan, Liangping Zhou, Weijun Peng, and Jianlin Shi. Controlled synthesis of uniform and monodisperse upconversion core/mesoporous silica shell nanocomposites for bimodal imaging. *Chemistry—A European Journal*, 18(8):2335–2341, 2012.
- [132] Norman Scholz, Thomas Behnke, and Ute Resch-Genger. Determination of the critical micelle concentration of neutral and ionic surfactants with fluorometry, conductometry, and surface tension—a method comparison. *Journal of fluorescence*, 28(1):465–476, 2018.
- [133] Stephen Whitaker. Flow in porous media i: A theoretical derivation of darcy’s law. *Transport in porous media*, 1(1):3–25, 1986.
- [134] Derek Purchas and Ken Sutherland. *Handbook of filter media*. Elsevier, 2002.
- [135] N. Toride, F. J. Leij, and M. Th. van Genuchten. Thecxtfit code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments - version 2.0. Technical report, U. S. Salinity Laboratory, Agricultural Research Service, U. S. Department of Agriculture, Riverside, California, 08 1995.
- [136] Einat Magal, Noam Weisbrod, Alex Yakirevich, and Yoseph Yechieli. The use of fluorescent dyes as tracers in highly saline groundwater. *Journal of Hydrology*, 358(1-2):124–133, 2008.
- [137] Ping Zhang, Dong Shen, Gedeng Ruan, Amy T Kan, and Mason B Tomson. Phosphino-polycarboxylic acid modified inhibitor nanomaterial for oilfield scale control: Synthesis, characterization and migration. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45:366–374, 2017.
- [138] SL Phillips, AK Mathur, and Warren Garrison. Treatment methods for geothermal brines. In *Geothermal Scaling and Corrosion*. ASTM International, 1980.
- [139] Torez Kasnavia, De Vu, and David A Sabatini. Fluorescent dye and media properties affecting sorption and tracer selection. *Groundwater*, 37(3):376–381, 1999.
- [140] Piotr Małoszewski and Andrzej Zuber. On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix. *Journal of Hydrology*, 79(3-4):333–358, 1985.
- [141] B Schudel, D Biaggi, T Dervey, R Kozel, I Müller, JH Ross, and U Schindler. Einsatz künstlicher tracer in der Hydrogeologie: Praxishilfe [Use of artificial tracers in hydrogeology: a practical guide]. *Bundesamt für Wasser und Geologie, Bern, Switzerland*, 2002.
- [142] S Ahualli, GR Iglesias, W Wachter, M Dulle, D Minami, and O Glatter. Adsorption of anionic and cationic surfactants on anionic colloids: supercharging and destabilization. *Langmuir*, 27(15):9182–9192, 2011.
- [143] Daylin Liu, Philip R Johnson, and Menachem Elimelech. Colloid deposition dynamics in flow-through porous media: Role of electrolyte concentration. *Environmental science & technology*, 29(12):2963–2973, 1995.

- [144] Scott Alan Bradford, Jirka Simunek, Mehdi Bettahar, M Th Van Genuchten, and SR Yates. Significance of straining in colloid deposition: Evidence and implications. *Water Resources Research*, 42(12), 2006.
- [145] Bernard Sanjuan, Romain Millot, Ch Innocent, Ch Dezayes, Julia Scheiber, and Michel Brach. Major geochemical characteristics of geothermal brines from the upper rhine graben granitic basement with constraints on temperature and circulation. *Chemical Geology*, 428:27–47, 2016.
- [146] Veera Gnanaswar Gude. Geothermal source for water desalination—challenges and opportunities. In *Renewable Energy Powered Desalination Handbook*, pages 141–176. Elsevier, 2018.
- [147] Zhihong Zhao, Lanru Jing, and Ivars Neretnieks. Evaluation of hydrodynamic dispersion parameters in fractured rocks. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2(3):243–254, 2010.

Verwendete Gerätschaften

- Digitalmikroskop: Keyence – VHX-1000
- DLS: Particle Sizing Systems (PSS)– Nicomp 380 DLS
- EDX: Zeiss Supra 40
- Glovebox: GS Glovebox Systemtechnik – Alpha X
- Fluoreszenzmessungen: Agilent Technologies – Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer
- Küvetten:
 - Messungen bei Raumtemperatur: KartellLabware – Küvetten 1961 mit 4 optischen Fenstern aus PMMA - UV GRADE
 - In-Situ-Heizexperimente: Thorlabs – UV Fused Quartz Cuvettes – 3500 µL Macro Fluorescence Cuvette – CV10Q3500FS
 - Durchflussexperimente: Hellma Analytics – 131-10-40 –Durchfluss-Küvette 131-QS, Quarzglas Suprasil
- Laborschüttler: IKA – Rocker 3D digital
- Partikeldispersierung:
 - Vortex: IKA – Vortex 1
 - Ultraschallbad: Bandelin Sonorex
 - Sonotrode: Hielscher UP200St Ultraschall-Laborhomogenisator
- REM: ZEISS LEO 1530 REM
- Umwälzthermostat: Huber Kältemaschinenbau AG – 271042/17
- Wasser für Synthesen: VWR – Puranity PU 20 System, Ultrapure Water System
- Zentrifuge: Hermle LaborTechnik – Z 206 A

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Stöber-Prozesses	6
2.2	CTAB Strukturformel und Mizellenbildung	8
2.3	Retentions- und Depositionsprozesse von Kolloiden in wassergesättigten porösen Medien	9
2.4	Taylor-Aris Transporttheorie	12
2.5	Beispielhafte Partikeldurchbruchskurven	14
2.6	Ladungs- und Potentialverlauf nahe einer geladenen Oberfläche	15
2.7	DLVO-Theorie	17
2.8	Grenzbedingungen nach Hückel und Smoluchowski	19
2.9	Schemata der verschiedenen Möglichkeiten Erdwärme nutzbar zu machen .	21
2.10	Carnot-Wirkungsgrad	22
2.11	Uranin Injektion in einem Karst-Grundwasserleiter in Hochifen-Gottesacker	25
2.12	Jabłoński-Diagramm	28
2.13	Schematische Darstellung des Absorptionsspektrum und Emissionsspektrum eines Chromophors	29
2.14	Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Stokes-Verschiebung in Lösung	30
3.1	Schemata zur Funktionsweise der Reporting Nanoparticle Tracer am Beispiel der Temperaturdetektion	35
3.2	REM-Aufnahme der Siliciumdioxidnanopartikel des Reporting Nanoparticle Typ 0	40
3.3	Heizexperiment Reporting Nanoparticle Tracer Typ 0	42
3.4	Schematische Darstellung des Syntheseweges der Reporting Nanoparticle Tracer Typ A	44
3.5	REM-Aufnahme der Reporting Nanoparticle Tracer Typ A	46
3.6	Emissions- und Anregungsspektrum der beiden Tinten $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ und Safranin O	46
3.7	In-situ Fluoreszenzmessung eines Tetracosan ummantelten Reporting Nanoparticle Typ A bei 52 °C	47
3.8	In-situ Fluoreszenzmessung zweier Suspensionen mit Dotriacontan ummantelten Reporting Nanoparticle Typ A ober und unterhalb des Schwellentemperatur	48
3.9	Test der Reporting Nanoparticle Tracer Typ A unter hoher Salinität und variablen pH-Werten	50
3.10	Zentrifugationsexperiment mit Reporting Nanoparticle Tracer Typ A	52

3.11 Hydrodynamischer Durchmesser der Reporting Nanoparticle Typ A mittels DLS	53
3.12 REM-Aufnahmen der Ethanol-Stöber Kernpartikel	56
3.13 Hydrodynamischer Durchmesser von SiO ₂ -Partikeln der Stöber-Ethanol-Synthese mit eingebetteter Tinte	57
3.14 REM-Aufnahme von Siliciumdioxidnanopartikeln der umgekehrten Mikroemulsionstechnik	59
3.15 Fluoreszenzspektren von gelöster Ru(bpy) ₃ ²⁺ Tinte in Wasser und eingebettet in ein Siliciumdioxidnanopartikel	60
3.16 Test der Signalstabilität der Mikroemulsionsnanopartikel	61
3.17 Hydrodynamischer Durchmesser von Siliciumdioxidnanopartikeln der umgekehrten Mikroemulsionstechnik	61
3.18 REM-Aufnahmen des Kern-Schale Reporting Nanoparticle Typ B	63
3.19 In-situ Fluoreszenzmessung eines Dotriacontan ummantelten Reporting Nanoparticle Typ B bei 70 °C	65
3.20 Test der Reporting Nanoparticle Tracer Typ B über 7 Tage	66
3.21 Hydrodynamischer Durchmesser von Reporting Nanoparticle Typ B	67
4.1 Schemata des Durchflusssystemes	70
4.2 Schema und Bild des Zu- und Ablaufstückes des Durchflusssystemes	71
4.3 Korngröße und Nutzporosität gut klassierter Sedimente	72
4.4 Lichtmikroskopaufnahmen des verwendeten Grobsandes	75
4.5 Aufnahmen mittels EDX zweier Sandkörner	76
4.6 Injektion von Mikroemulsions-Nanopartikel mittels Spritzenpumpe	78
4.7 Sorptionsexperimente	79
4.8 Durchbruchkurven von Tinten durch Grobsandsäule	81
4.9 Modellierter Überlagerung zweier Durchbruchkurven mit unterschiedlicher Porengeschwindigkeit	82
4.10 Durchbruchkurve Uranin	83
4.11 Durchbruchkurven an kleiner Sandsäule	84
4.12 Durchbruchkurven Eosin mit Nylon Mesh	85
4.13 Durchbruchkurve Mikroemulsions-NP	86
4.14 Vergleich der Durchbruchkurven von Mikroemulsion-NP und Uranin	86
4.15 Rückerhalt Mikroemulsions-NP bei Injektionen mit Salzlösungen und Additiven	87
4.16 DLS von Mikroemulsions-Nanopartikel bei verschiedenen NaCl und SDS Konzentrationen	88
4.17 Durchbruchkurve der Stöber-NP durch die Grobsandsäule	90
4.18 Durchbruchkurve Reporting Nanoparticle Typ A	91
4.19 Durchbruchkurven Reporting Nanoparticle Tracer Typ A geheizt und unbeheizt	93
4.20 Durchbruchkurve Typ B Nanopartikel	94
4.21 Durchbruchkurve Typ B Nanopartikel beheizt gegen unbeheizt	95

4.22	Reporting Nanopartikel Typ B Injektionen mit unterschiedlicher Konzentration an Partikeln und Fließgeschwindigkeiten	97
4.23	Rückerhalt Mikroemulsions-Nanopartikel in Thermalquellenwasser	98
4.24	Durchbruchskurven von Nanopartikeln der Stöber-Technik in Thermalquellenwasser	99
4.25	Durchbruchskurve von Reporting Nanoparticle Tracer Typ B in Thermalquellenwasser	100
4.26	Durchbruchskurven Uranin und Eosin durch mittelkörnigen Sand	101
4.27	Reporting Nanopartikel Typ B Injektionen durch mittelkörnige Sandsäule .	102
6.1	Siliciumdioxidstrukturen im Mikrometerbereich der Reporting Nanoparticle Tracer Typ A-Synthese	107
6.2	Sandbeschichtetes Stahlrohr	107
6.3	Siebkurve für den verwendeten mittelkörnigen Sand	108
6.4	Durchbruchskurven von Uranin und Nanopartikeln in einer unzureichend verdichteten Sandsäule	108
6.5	Verbindungsstück zur Sandsäule mit Nylon Mesh anstelle des Sinterglases .	109
6.6	Konzentrationskurve Uranin	110
6.7	Konzentrationskurve Reporting Nanoparticle Typ A	110
6.8	Konzentrationskurve der Mikroemulsions-Nanopartikel	111
6.9	Konzentrationskurve Stöber-Technik-Nanopartikel	111
6.10	Konzentrationskurve Reporting Nanoparticle Typ B	112

Tabellenverzeichnis

2.1	Liste wichtiger fluoreszierender Molekulartracer	24
3.1	Verhältnis rep/ref von Reporting Nanoparticle Tracer Typ A mit unterschiedlichen Paraffinhüllen	49
3.2	Verhältnis rep/ref der Fluoreszenzsignale von Reporting Nanoparticle Tracern Typ A mit Dotriacontanhülle in Lösungen mit $50\frac{g}{l}$ NaCl und verschiedenen pH-Werten.	49
3.3	Ammoniakwasser/Ethanol/TEOS Verhältnis bei den Synthesen der Stöber-Technik-Nanopartikel	55
4.1	Sandanalyse der verwendeten Quarzsande	77
4.2	Gemessene und mittels Computermodellierung und $C_{Peak} - Methode$ abgeschätzte Werte zu den Durchbruchkurven von Uranin, Eosin und Sulforhodamin G bei einer Durchflussrate von $4,0\frac{ml}{s}$ durch Grobsand.	81
4.3	Vergleich der Parameter der Durchbruchkurven durch die Grobsandsäule von Uranin und Nanopartikeln der umgekehrten Mikroemulsionstechnik bei einer Fließrate von $4,0\frac{ml}{s}$	85
4.4	Vergleich der Parameter der Durchbruchkurven von Nanopartikel der Stöber-Synthese und der umgekehrten Mikroemulsionstechnik bei einer Durchflussrate von $3,70\frac{ml}{s}$ durch die Grobsandsäule.	90
4.5	Vergleich der Parameter der Durchbruchkurven von Reporting Nanoparticle Tracer Typ A, Nanopartikel der umgekehrten Mikroemulsionstechnik und Nanopartikel der Stöber-Synthese beim Durchfluss durch die Grobsandsäule.	92
4.6	Vergleich der Parameter der Durchbruchkurven von Reporting Nanoparticle Tracer Typ B mit den anderen getesteten Partikeln beim Durchfluss durch die Grobsandsäule.	94
4.7	Vergleich der Rückerhalte von getesteten Nanopartikeln und Uranin nach dem Durchfluss durch die Grobsandsäule.	95
4.8	Wasseranalyse des Thermalquellenwassers aus Baden-Baden	97
4.9	Vergleich der gemessenen und modellierten Parameter der Durchbruchkurven von Uranin, Mikroemulsions-Nanopartikel und Reporting Nanoparticle Tracer Typ B beim Durchfluss durch die Sandsäule mit mittelkörnigem Sand und einer Durchflussrate von $2,0\frac{ml}{s}$	101

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Thomas Schimmel für das Konzept hinter den Reporting Nanoparticle Tracer, seine Betreuung, die vielen interessanten Diskussionen, die gute Zusammenarbeit, seine Anmerkungen und Tipps sowie für die Möglichkeit dieses spannenden Themas in Form einer Promotion in seiner Arbeitsgruppe zu bearbeiten.

Prof. Dr. Thomas Kohl möchte ich für die Übernahme des Korreferats, die gute Zusammenarbeit, seine aktive Begleitung und der Ermöglichung dieses Kooperationsprojekts danken.

Ich bin meinen Kollegen Dr. Jonathan Berson und Laura Spitzmüller dankbar für die gute Zusammenarbeit, die vielen konstruktiven Diskussionen in diesem neuen und interessanten Bereich der Forschung und den vielen spannenden gemeinsamen Stunden im Labor.

Mein Dank gilt auch den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Schimmel, ehemalige und aktuelle, die mich all diese Jahre mit Rat und Tat begleitet haben.

Außerdem geht mein Dank an Lea Fischer für ihre Hilfe bei den DLS-Messungen und Laura Kuger für die Messungen des Zeta-Potentials der Partikel.

Großer Dank gebührt auch meiner Familie, die mich stets unterstützt haben.

Abschließend geht mein spezieller Dank an meine Freundin, ohne deren Verständnis, offenes Ohr und Geduld diese Promotion nicht möglich gewesen wäre.

