

# Modifikation von smarten PNIPAAm-Hydrogelen zur Acetondetektion in Gasen

*Sitao Wang<sup>1</sup>, Gerald Gerlach<sup>1</sup>, Julia Körner<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Institut für Festkörperelektronik, TU Dresden, Dresden, Deutschland*

*<sup>2</sup>Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik, Leibniz Universität Hannover, Deutschland*

*Kontakt: sitao.wang@tu-dresden.de*

## Einleitung

Die Detektion von flüchtigen organischen Verbindungen (eng. Volatile organic compounds - VOCs) in der Atemluft ist eine interessante Möglichkeit der medizinischen Diagnostik zur Krankheitsfrüherkennung oder zur Kontrolle des Gesundheitszustandes. Aceton ist ein solcher VOC-Kandidat, der beispielsweise bei Diabetespatienten gegenüber einer gesunden Person deutlich erhöht ist und sich somit für die kontinuierliche und nicht-invasive Überwachung des Blutzuckerspiegels eignet [1, 2].

Die sensitive und selektive Detektion von VOCs, insbesondere mit miniaturisierbaren Sensoransätzen stellt jedoch eine große Herausforderung dar. Unter anderem werden hierbei aktuell chemoresistive Ansätze basierend auf Halbmetalloxiden untersucht [3, 4]. Eine weitere Möglichkeit stellen Analyt-sensitive smarte Hydrogele dar, deren Eignung als Gassensormaterial in unseren bisherigen Arbeiten gezeigt werden konnte [5].

Bei smarten Hydrogelen handelt es sich um vielseitig einsetzbare Polymere, die auf einen äußeren Stimulus mit einer Änderung ihres Quellzustandes reagieren [6]. Diese Reaktion beruht meist auf der Aufnahme / Abgabe von Flüssigkeit, weshalb derartige Polymere bisher nahezu ausschließlich in Flüssigkeitsumgebungen eingesetzt werden. Erste Untersuchungen haben ergeben, dass verschiedene synthetische smarte Hydrogele auch an Luft mit variabler Feuchte ein entsprechendes Quellverhalten zeigen und damit prinzipiell für den Einsatz in einer gasförmigen Umgebung geeignet sind. Insbesondere für die Detektion von Aceton als Zielanalyt hat sich Poly(*N*-Isopropylacrylamid) (PNIPAAm) als sehr geeigneter Kandidat erwiesen [5]. Um ein stärkeres bzw. schnelleres Quellverhalten zu erreichen, muss das Material jedoch durch Modifikationen weiterentwickelt werden. Hierzu werden im Folgenden verschiedene Ansätze beschrieben und deren Potential untersucht.

## Methoden

In der aktuellen Untersuchung wurden folgende Möglichkeiten der strukturellen und chemischen Modifikation betrachtet: (i) Einbringen von Polyethylenglycol (PEG) in die Pregel-Lösung als „Porogen“, (ii) verschiedene Trocknungsmethoden (Luft- und Gefriertrocknung) zur Strukturstabilisierung sowie (iii) der Einfluss der Temperatur und Gefriereschwindigkeit bei der Gefriertrocknung. Ziel ist es, eine möglichst stabile Struktur mit großer Oberfläche zu erreichen, an der Gasmoleküle sehr schnell und in großer Zahl adsorbiert werden, um eine starke Reaktion des Hydrogels zu erreichen.

PEG10,000 (Polyethylenglykol mit 10,000 g/mol durchschnittlichem Molekulargewicht) wird hier als „Porogen“ (porenbildendes Mittel) verwendet, d. h., die langkettigen PEG-Moleküle nehmen während der Polymerisation etwas Platz ein und werden danach größtenteils ausgewaschen. Damit werden Hohlräume innerhalb der Polymermatrix erzeugt [7].

Gefriertrocknung (eng. freeze drying) ist ein technisches Verfahren zum Entzug von Wasser. Hierbei wird die wasserhaltige Probe zuerst tiefgefroren, und anschließend unter Vakuum sublimiert, d.h. die feste Phase (Eis) geht direkt in den gasförmigen Zustand (Wasserdampf) über [8, 9]. Dieses Verfahren ist zwar aufwendiger als eine Lufttrocknung, kann aber die Struktur der Proben weitgehend vor einer Deformation bzw. einem Zusammenbruch bewahren, und wird daher häufig für Hydrogelmateriale angewendet [9, 10].

## Materialien und experimenteller Aufbau

In den nachfolgenden Untersuchungen werden sowohl Bulk-Hydrogele, als auch dünne Schichten betrachtet. In letzterem Fall wird das zu untersuchende PNIPAAm-Hydrogel mittels masken-basierter Photopolymerisation auf einem piezoresistiven Druck-Sensor hergestellt, wie bereits in unseren vorherigen Arbeiten [5, 11]. Die Volumenänderung des Hydrogels durch Aceton-Adsorption führt zu einer Auslenkung der Sensormembran, welche schließlich in eine elektrische Ausgangsspannung umgewandelt wird. Nachfolgend werden die durchgeführten

experimentellen Schritte zur Probenherstellung und -charakterisierung beschrieben.

#### *Vorbereitung der Bulk-Hydrogele*

Für die Synthese der Bulk-Hydrogele wurden 0,5 g (4,42 mmol) *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm, Sigma Aldrich), 0,033 g (0,21 mmol) *N,N'*-Methylenbis(acrylamid) (MBA, Carl Roth) und 1 g PEG10,000 (FLUKA) in 3 mL destilliertem Wasser gelöst. Nach fünf Minuten Entgasung mit Stickstoff wurden 7,5 µL (0,05 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TEMED, Carl Roth) und 0,07 mmol Ammoniumperoxodisulfat (APS, Sigma Aldrich) zugegeben.

Die Pregel-Lösung wurde anschließend in eine Form bestehend aus zwei Glas-Objektträgern (76 mm x 52 mm) mit einem 500 µm dicken Teflon-Spacer (Hightechflon GmbH & Co. KG, Deutschland) injiziert. Die Ränder der Form wurden durch Klemmen gesichert.

Nach 24-stündiger Initiator-basierter Polymerisation im Reinraum wurden die Hydrogele dreißig Tage in destilliertem Wasser mit täglichem Austausch des Wassers gelagert, um die PEG-Moleküle und die nicht umgesetzten Monomere aus den synthetisierten Polymeren zu entfernen [7, 10].

#### *Polymerisation des Hydrogels auf der Chipoberfläche*

Zur Vorbereitung der Pregel-Lösung wurden die gleichen Mengen NIPAAm, MBA und PEG verwendet wie für die Bulk-Hydrogele. Nach der Entgasung wurde zusätzlich 1 mol% Lithium-Phenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinat (LAP, Sigma Aldrich) als Photoinitiator zugegeben. Die fertige Pregel-Lösung wurde anschließend in eine Braunglasflasche überführt und für wiederholten Gebrauch im Kühlschrank bei ca. 4 °C gelagert. Alle verwendeten Chemikalien wurden ohne weitere Modifikationen wie vom Hersteller geliefert, eingesetzt.

Um das zu untersuchende Hydrogel auf dem piezoresistiven Drucksensor-Chip herzustellen, wurde der Chip in einer Form platziert, deren Tiefe der gewünschten Hydrogel-Dicke entspricht. Nach dem Einfüllen der Pregel-Lösung wurde diese durch eine Photomaske mittels UV-Licht in der gewünschten Form polymerisiert.

Um ein stabiles und reproduzierbares Ausgangssignal am Sensor-Chip zu erreichen, muss eine sehr gute Haftung zwischen Hydrogel und Chipoberfläche gewährleistet sein. Dies wurde durch eine Reihe von Behandlungen erreicht:

Zunächst wurde die Oberfläche mit Aceton und Sauerstoffplasma gereinigt. Anschließend wurde verdünntes (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) auf der Chipoberfläche mit „Drop-casting“ aufgetragen. Nach 10 min Aktivierung bei 90 °C ermöglichte diese Silanisierung mit dem Haftvermittler eine kovalente Bindung der Polymermoleküle auf der Oberfläche, wodurch eine zuverlässige Kraftübertragung zwischen Sensormaterial und Chipmembran erreicht wurde [12].

Um nach erfolgter Polymerisation die PEG-Moleküle möglichst vollständig zu entfernen, wurde der Sensorchip mit dem Hydrogel drei Tage lang in 500 mL destilliertem Wasser mit täglichem Austausch des Wassers gelagert.

#### *Trocknung des Hydrogels*

Die Lufttrocknung erfolgte durch dreitägige offene Lagerung der Probe unter Reinraumluft (22°C, Luftfeuchtigkeit ≈ 45%). Bei der Gefriertrocknung wurde die Probe zunächst in ein Glasfläschchen (Volumen von 75 mL) gegeben und dann entweder für 24 Stunden im Kühlschrank bei -21°C oder für 5 Minuten in flüssigem Stickstoff bei -196°C eingefroren. Danach wurde das Glasfläschchen mit der gefrorenen Probe darin im Gefriertrockner montiert, wo die Sublimation unter Vakuum (Druck von 0,009 mbar) stattfand. Die Trocknung nahm etwa 24 Stunden in Anspruch.

#### *Konditionierung des Hydrogels*

Die Reproduzierbarkeit der Volumenänderung und damit die Stabilität der Messung wurde durch Konditionierung des Hydrogels verbessert. Dieser Prozess ermöglichte eine Relaxation der Polymerketten, die dabei eine optimale Anordnung fanden, wodurch Driftphänomene während des Quellvorgangs vermieden werden konnten [13]. Zur Konditionierung für die Experimente an verschiedenen Luftfeuchten wurden die Proben für 24 Stunden in einer gesättigten Wasserdampfumgebung gelagert.

#### *Chip-Test in einer gasförmigen Umgebung*

Zur elektrischen Kontaktierung des Drucksensor-Chips wurde dieser auf einer Leiterplatte fixiert und mit Kupferdrähten gebondet. Die Messung der elektrischen Spannung erfolgte mit einem Fluke 45 Multimeter.

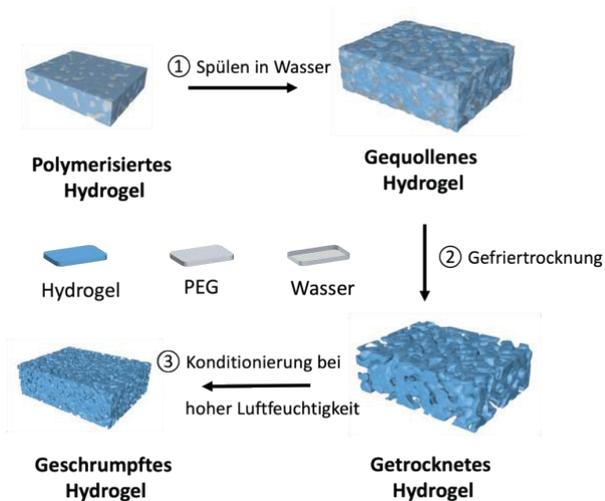
Die Reaktion des Hydrogels auf verschiedene Aceton-Konzentrationen von 20 ppm bis 100 ppm wurde untersucht, indem die Probe in einer abgeschlossenen Kammer platziert wurde, in welcher die gewünschten Umgebungsbedingungen

durch Injektion von flüssigem Aceton eingestellt werden konnten. Die Aceton-Konzentration in der Kammer wurde in Abhängigkeit des eingespritzten flüssigen Lösungsmittels berechnet [14]. Der Austausch von Umgebungsbedingungen erfolgte alle 10 Minuten und nach jedem Schritt wurde die Kammer mit trockenem Stickstoff gespült.

## Ergebnisse und Diskussion

Für die Anwendung smarter Hydrogele zur VOC-Detektion in gasförmigen Umgebungen sind zwei Aspekte wesentlich: einerseits das Vorhandensein einer möglichst porösen Struktur, die eine große Oberfläche bietet und zum anderen die Stabilität dieser porösen Struktur, die nach der Herstellung und Konditionierung der Hydrogele erhalten werden muss.

Diese beiden Punkte wurden untersucht, indem PNIPAAm Proben mit und ohne PEG und sowohl mit anschließender Luft- als auch Gefriertrocknung verglichen wurden.



**Abb. 1:** Schematische Darstellung des Herstellungsablaufes für ein PEG-modifiziertes gefriertrocknetes Hydrogel.

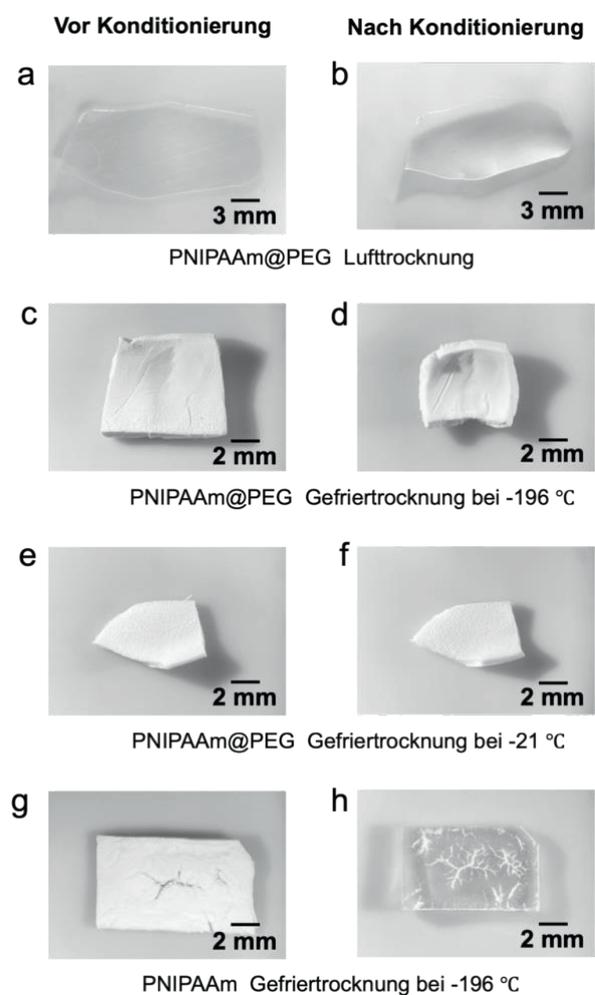
### Betrachtung der Struktur und Stabilität

Abb. 1 zeigt schematisch den Ablauf der Herstellung, Trocknung und Konditionierung eines Hydrogels für den Fall der Gefriertrocknung. In Abb. 2 und Abb.3 sind entsprechende lichtmikroskopische sowie Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten Hydrogele gezeigt.

Wie in Abb. 1 dargestellt, quillt das PEG-modifizierte PNIPAAm Hydrogel (PNIPAAm@PEG) nach der Spülung in destilliertem Wasser auf. Das erhöhte Volumen bleibt nach der Gefriertrocknung nahezu gleich, verringert sich jedoch während der

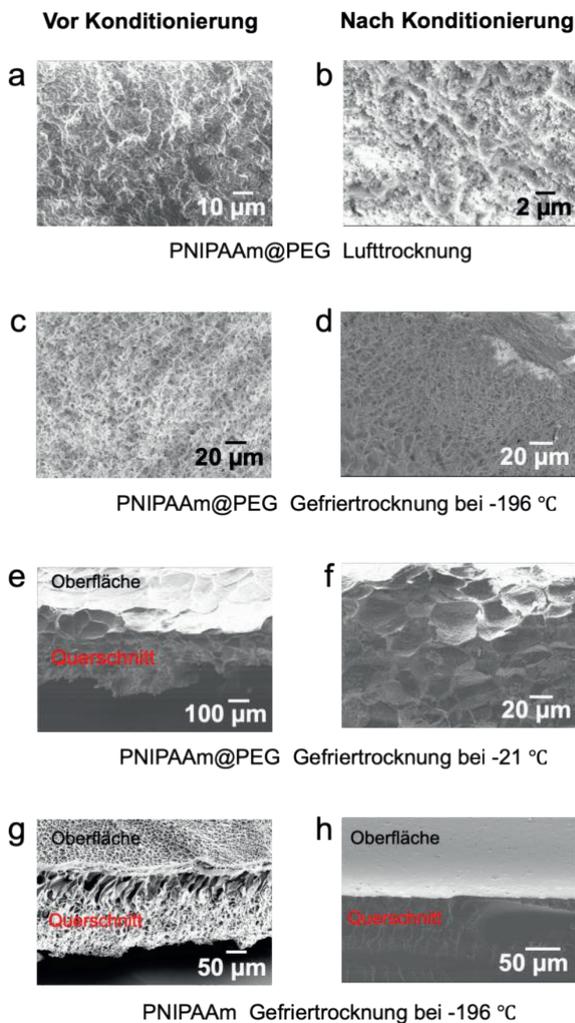
Konditionierung bei hoher Luftfeuchtigkeit. Die Entquellung des Hydrogels bei hoher Luftfeuchtigkeit wird dem instabilen thermodynamischen Zustand zugeschrieben, da sich die Polymerketten nach der Quellung in Wasser in einem gestreckten Zustand befinden. Wenn das flüssige Wasser durch Gas ersetzt wird, ist das gesamte System thermodynamisch instabil, daher schrumpft die Probe, um ein neues Gleichgewicht zu erreichen.

Dies wird auch durch die Aufnahmen in Abb. 2 belegt, in denen eine deutliche Schrumpfung aller Proben durch die Konditionierung erkennbar ist. Das PEG-modifizierte PNIPAAm ist nach Lufttrocknung bereits transparent und dünner als die gefriergetrockneten Proben (Abb. 2a und b). Dies deutete darauf hin, dass die interne Struktur dieser Probe bereits während des Trocknens kollabiert ist, was durch die REM-Aufnahmen (vgl. Abb. 3) bestätigt wird.



**Abb. 2:** Optische Mikroskopie-Aufnahmen von PNIPAAm Proben vor und nach der Konditionierung in gesättigtem Wasserdampf.

Alle gefriertrockneten Proben (Abb. 2c, e, g) sind nach der Trocknung zunächst intransparent und weiß. Die PEG-modifizierten Proben behalten diesen Zustand nach der Konditionierung. Im Gegensatz dazu wird gefriertrocknetes PNIPAAm ohne PEG-Modifikation transparent (Abb. 2h). Dies kann damit erklärt werden, dass die Poren zwar nach der Gefriertrocknung noch erhalten sind, aber während der Konditionierung irreversibel kollabieren. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das PEG während der Polymerisation die Ausbildung einer stabilen porösen Strukturordnung im Polymer unterstützt, die auch nach Auswaschen des PEGs, Trocknung und Konditionierung stabil erhalten bleibt.



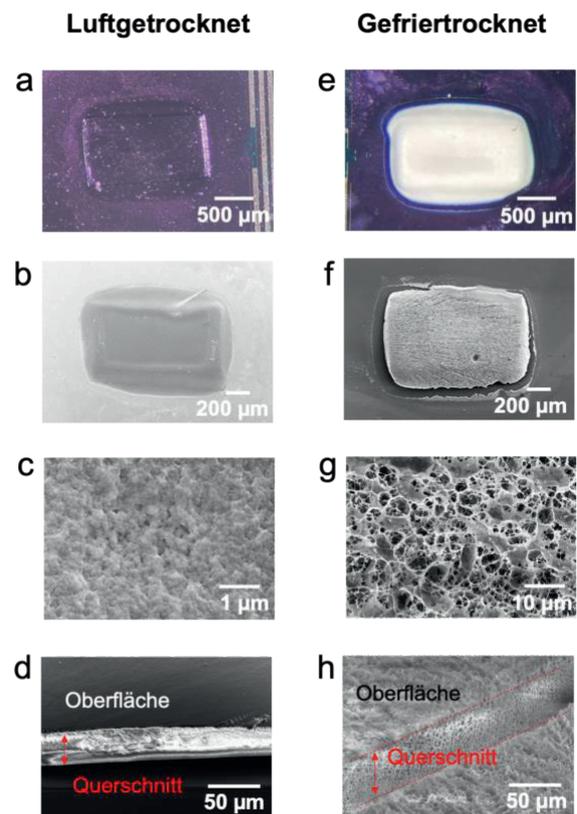
**Abb. 3:** Die entsprechenden REM-Aufnahmen von PNIPAAm Proben vor und nach der Konditionierung in gesättigtem Wasserdampf. Die REM-Aufnahmen ohne Kommentar zeigen ausschließlich den Querschnitt.

Bemerkenswert ist weiterhin, dass die PEG-modifizierten PNIPAAm-Proben je nach Gefriertemperatur unterschiedliche innere Strukturen aufweisen. Das Gefrieren bei höherer

Temperatur ermöglicht das Wachstum von Eiskristallen, und daher werden Makroporen erzeugt (vgl. Abb 3e, f).

Weiterhin wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) hinsichtlich ihrer Mikrostruktur analysiert, um den Einfluss des Trocknungsverfahrens zu untersuchen. Abb. 4 zeigt vergleichend die REM-Aufnahmen für ein luftgetrocknetes (linke Spalte) und ein gefriergetrocknetes (eingefroren bei -21°C, rechte Spalte) PEG-modifiziertes PNIPAAm Hydrogel.

Für die Gefriertrocknung der Hydrogelproben auf dem Chip wurde eine höhere Gefriertemperatur von -21°C gewählt, da in vorangegangenen Untersuchungen beobachtet wurde, dass das schnelle Einfrieren in flüssigem Stickstoff höhere Kräfte in der Probe und damit eine verschlechterte Haftung zwischen der Hydrogelschicht und der Chipoberfläche erzeugt.



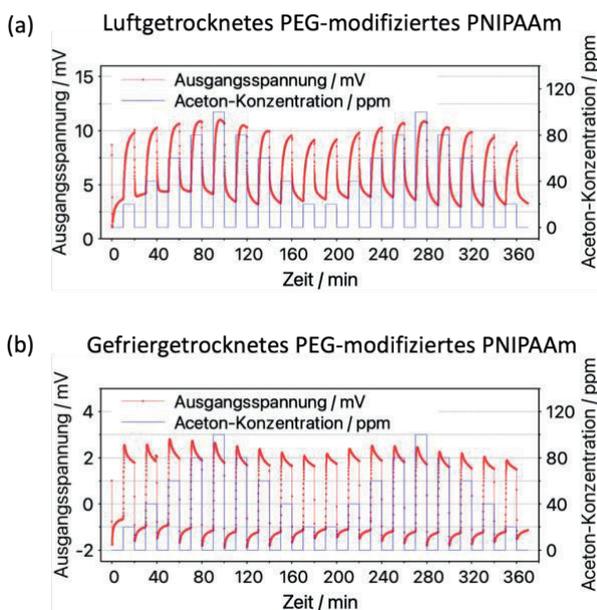
**Abb. 4:** (a) Luftgetrocknetes PEG-modifiziertes PNIPAAm-Hydrogel auf einem Silizium-Drucksensor, (b-d) zugehörige REM-Aufnahmen, (e) gefriergetrocknetes (-21°C) PNIPAAm auf einem Silizium-Drucksensor und (f-h) REM-Aufnahmen. Strukturdetails auf der Oberfläche (c,g) und in den Querschnitten (d,h) sind gezeigt.

In beiden in Abb. 4 gezeigten Fällen wurde der Herstellungsprozess exakt gleich durchgeführt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der porenbildende Effekt des PEG gleichermaßen auftrat. Trotzdem unterscheiden sich die beiden Proben nach der Trocknung sehr deutlich in ihrem Aussehen und ihrer Mikrostruktur. Im Fall der Gefriertrocknung ist das Hydrogel weiß und intransparent und weist eine höchstporöse Struktur, sowohl an der Oberfläche als auch im inneren auf. Dagegen ist die luftgetrocknete Probe transparent und zeigt eine sehr dichte Oberfläche und innere Struktur, ohne erkennbare Poren.

Aus diesen Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass für Erzeugung und Stabilität einer porösen Hydrogelstruktur sowohl die Zugabe eines Porogens als auch die Gefriertrocknung notwendig sind.

#### Quellungsuntersuchung des Hydrogels

Neben den Untersuchungen der Struktur wurde auch das Quellverhalten der hergestellten Hydrogele mittels des Drucksensors charakterisiert.



**Abb. 5:** Reaktion (a) eines luftgetrockneten PEG-modifizierten PNIPAAm-Hydrogels und (b) eines gefriergetrockneten ( $-21^{\circ}\text{C}$ ) PEG-modifizierten PNIPAAm-Hydrogels auf 20 bis 100 ppm Aceton-Konzentration. Die Messung wurde mittels eines piezoresistiven Drucksensors [11] durchgeführt, auf dem ein entsprechendes Hydrogel mit einer initialen Dicke von  $150\ \mu\text{m}$  synthetisiert wurde.

Abb. 5 zeigt die Reaktion der beiden PEG-modifizierten Hydrogelproben aus Abb. 4 auf wechselnde Aceton-Konzentrationen. In beiden

Fällen ist eine deutliche Abhängigkeit der Magnitude der Ausgangsspannung von der Aceton-Konzentration erkennbar. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Proben besteht in der Kurvenform: Im Fall der luftgetrockneten Probe (Abb. 5a) wird ein Plateau der Ausgangsspannung durch ein „Herankriechen von unten“ erreicht. Weiterhin ist die Länge des Plateaus bzw. die Zeitkonstante bis zu dessen Erreichen von der Aceton-Konzentration abhängig. Dagegen ist bei der gefriergetrockneten Probe (Abb. 5b) eine sehr schnelle Reaktion inklusive eines „Überschießens“ mit anschließendem langsamerem Absinken der Spannung erkennbar. Die Stärke des „Überschießens“ hängt wiederum von der Aceton-Konzentration ab.

Diese unterschiedliche Kurvenform kann durch die stark poröse Struktur der gefriergetrockneten Probe (vgl. SEM-Aufnahmen in Abb. 4) erklärt werden. Für die Adsorption der Gasmoleküle steht eine wesentlich größere Oberfläche zur Verfügung, so dass diese direkt in das Volumen der Probe ein- und schnell hindurchdringen können. Demgegenüber verhindert die weniger offene Struktur der luftgetrockneten Probe eine so schnelle Reaktion und das Verhalten ist stärker durch Volumendiffusionsprozesse bestimmt, wodurch sich die beobachtete Kurvenform in Abb. 5a ergibt.

Aus vorangegangenen Untersuchungen ist zudem bekannt, dass bei einer dicken Polymerschicht die absorbierten organischen Gasrückstände berücksichtigt werden müssen [5, 15]. Dieses Problem ist für das poröse PNIPAAm zumeist gelöst, da die relativ große Oberfläche und die lockere Struktur die Gasadsorption und -desorption, sowie Diffusion deutlich beschleunigen.

Die Reproduzierbarkeit der Reaktion auf unterschiedliche Aceton-Konzentrationen ist für beide Proben vergleichbar.

Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch im Absolutwert des gemessenen Spannungssignals. Dieses ist für die gefriergetrocknete Probe deutlich kleiner als für die luftgetrocknete. Das kann damit erklärt werden, dass durch die poröse Struktur der gefriergetrockneten Probe eine verringerte Fläche für die Kraftübertragung auf die Drucksensor-Membran zur Verfügung steht. Demzufolge wird die Membran weniger stark ausgelenkt, was eine kleinere elektrische Spannung zur Folge hat.

#### Zusammenfassung

Das Ziel des vorliegenden Beitrags war die Durchführung und Charakterisierung von

Modifikationen zur Verbesserung der Adsorptionsfähigkeit von VOCs durch smarte Hydrogele am Beispiel von Aceton. Es wurde gezeigt, dass sowohl die Zugabe eines Porogens (PEG) als auch die nachträgliche Gefriertrocknung für eine erfolgreiche Strukturmodifikation notwendig sind. Dabei kann über die Wahl der Gefriertemperatur Einfluss auf die Porengröße genommen werden. Dieser Punkt muss jedoch in weiteren Studien genauer untersucht werden.

Das poröse PNIPAAm-Hydrogel auf dem piezoresistiven Drucksensorchip erlaubt eine verkürzte Ansprechzeit im Vergleich zu porenfreiem PNIPAAm. Die Porenherstellung mithilfe von PEG erzeugt eine stabile poröse Struktur in der Hydrogel-Matrix, die nach Konditionierung bei hoher Luftfeuchtigkeit erhalten bleibt. Damit kann eine beschleunigte Adsorption und Desorption von Gasen erreicht werden. Andererseits wird jedoch die mechanische Haftung des Hydrogels auf Oberflächen verschlechtert. Dies muss bei der Wahl einer geeigneten Auslesemethode für den Quellzustand berücksichtigt werden und ist für den gezeigten Drucksensor-Chip eher nachteilig.

In weiteren Studien sollen deshalb andere Modifikationsmöglichkeiten zur Erhöhung der Gasadsorption, wie beispielsweise die Integration von reduziertem Graphenoxid und MXene, sowie die Entwicklung anderer Auslesemethoden für das Quellungsverhalten untersucht werden. Darüber hinaus ist durch die präzise Steuerung der Gefriertemperatur eine einstellbare poröse Struktur der Probe nach der Gefriertrocknung möglich, was das Gassorptionsverhalten des Materials weiter verbessern kann.

## Literatur

- [1] C. Lourenço and C. Turner, "Breath Analysis in Disease Diagnosis: Methodological Considerations and Applications," *Metabolites*, vol. 4, no. 2, pp. 465–498, Jun. 2014
- [2] V. Saasa, T. Malwela, M. Beukes, M. Mokgotho, C.-P. Liu, and B. Mwakikunga, "Sensing Technologies for Detection of Acetone in Human Breath for Diabetes Diagnosis and Monitoring," *Diagnostics*, vol. 8, no. 1, p. 12, Jan. 2018
- [3] M. Righettoni, A. Amann, and S. E. Pratsinis, "Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemoresistive gas sensors," *Mater. Today*, vol. 18, no. 3, pp. 163–171, Apr. 2015
- [4] G. Korotcenkov, "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 139, no. 1, pp. 1–23, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2007.01.044.
- [5] S. Wang, G. Gerlach, and J. Körner, "P3. 3-Smarthe Hydrogele als sensorische Elemente in der Atemgas-

Analyse," in Tagungsband, 15. Dresdener Sensorik-Symposium, Dresden, *Poster*, pp. 145–148, 2021.

- [6] M. C. Koetting, J. T. Peters, S. D. Steichen, and N. A. Peppas, "Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 93, pp. 1–49, Jul. 2015
- [7] X.-Z. Zhang, Y.-Y. Yang, T.-S. Chung, and K.-X. Ma, "Preparation and Characterization of Fast Response Macroporous Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels," *Langmuir*, vol. 17, no. 20, pp. 6094–6099, Oct. 2001
- [8] M. Cassanelli, V. Prosapio, I. Norton, and T. Mills, "Role of the Drying Technique on the Low-Acyl Gellan Gum Gel Structure: Molecular and Macroscopic Investigations," *Food Bioprocess Technol.*, vol. 12, no. 2, pp. 313–324, Feb. 2019
- [9] K. G. Liphard, *Labormanagement: Handbuch für Laborleiter und Berufseinsteiger*, 1st ed. Wiley, 2014
- [10] Z. Xu *et al.*, "Morphological and swelling behavior of cellulose nanofiber (CNF)/poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogels: poly(ethylene glycol) (PEG) as porogen," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 49, pp. 43626–43633, 2016
- [11] G. Gerlach and K.-F. Arndt, Eds., *Hydrogel sensors and actuators*. Heidelberg; New York: Springer, 2009.
- [12] R. G. Acres *et al.*, "Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed on Silanol-Terminated Silicon Surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 10, pp. 6289–6297, Mar. 2012
- [13] J. Erkamp, M. Günther, and G. Gerlach, "P2.04 - Entwicklung von piezoresistiven Hydrogelsensoren zum Nachweis von Ethanol," in *Tagungsband*, Hotel Elbflorenz, Dresden, 2017, pp. 194–198
- [14] D. Zhang, A. Liu, H. Chang, and B. Xia, "Room-temperature high-performance acetone gas sensor based on hydrothermal synthesized SnO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide hybrid composite," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 4, pp. 3016–3022, 2015
- [15] M. Matsuguchi, N. Harada, and S. Omori, "Poly(N-isopropylacrylamide) nanoparticles for QCM-based gas sensing of HCl," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 190, pp. 446–450, Jan. 2014

## Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung des Promotionsprojektes im Rahmen des Graduiertenkollegs „Hydrogel-basierte Mikrosysteme“ (GRK 1865).